*UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER*
*U.F.R. P.C.A.*

**THESE**

présentée pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III**

Discipline : *Plasmas Réactifs*

par

**Virginie MONNA**

# REACTIVITE DES DECHARGES EN FLUX DANS DES MELANGES DE GAZ POUR LE TRAITEMENT DES SURFACES

Directeur de thèse : A. Ricard

Soutenue le 11 juin 2002 devant la Commission d'Examen :

| | | |
|---|---|---|
| M. P. MILLET | Professeur à l'Université Toulouse III | *Président* |
| M. M. CAPITELLI | Professeur au Centro de laser de Valenzano-Bari | *Rapporteurs* |
| M. T. BELMONTE | Chargé de Recherche au CNRS | |
| M. P. RAYNAUD | Chargé de Recherche au CNRS | *Examinateurs* |
| M. D. ORDIERA | Ingénieur chez DASSAULT AVIATION | |
| M. A. RICARD | Directeur de Recherche au CNRS | |

*"Il est bon de suivre sa pente,*
*pourvu que ce soit en montant."*
*André Gide.*

*A mes parents,*

*à David.*

*Ce travail a été réalisé au sein du groupe "Réactivité dans les plasmas moléculaires" du Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse.*

*En premier lieu, j'exprime ma profonde reconnaissance à M. André Ricard pour m'avoir accueillie au sein de son groupe de recherche et apporté son soutien scientifique et amical tout au long de ces 4 dernières années.*

*Je souhaite également remercier les personnalités qui m'ont fait l'honneur de composer mon jury de thèse.*

*Tout d'abord, je suis très sensible à l'implication de M. Pierre Millet dans son rôle de président de jury, qui comme d'habitude a été très disponible et sympathique.*

*Je remercie cordialement M. Thierry Belmonte, d'avoir apporté des remarques constructives à mes activités scientifiques, lors de sa participation en tant que rapporteur de mes travaux, et lors de nos diverses rencontres. Je suis désolée de ne pas avoir relevé le défit qu'il m'avait imposé lors de ma soutenance (magret et confit)…*

*J'exprime ma profonde gratitude à M. Mario Capitelli qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur et qui a apporté à Toulouse un peu de soleil italien.*

*Je remercie également M. Patrice Raynaud, pour ces conseils avisés et amicaux tout au long de ces travaux. Promis, on retournera voir les spectacles de dauphins ensemble…*

*M. Didier Ordiéra a bien voulu être présent au sein du jury malgré son emploi du temps chargé. Je l'en remercie et espère avoir l'occasion de travailler avec des gens aussi compétents et agréables que lui.*

*Un grand merci à Mme Anne-Marie Gomès et M. Jean-Philippe Sarrette pour leur disponibilité. Ils ont toujours répondu présent lorsque j'avais besoin d'eux.*

*Je tiens également à remercier M. Jacques Roland, M. Jean-Luc Bonneval et M. Paul Verdino sans lesquels je n'aurai jamais pu monter mes appareillages expérimentaux.*

*Enfin, il y'a beaucoup de monde au sein du laboratoire ou dans la faculté que je voudrais remercier. Ils ont, tous, contribué à ma thèse par un apport scientifique ou moral.*

*Merci à vous tous…*

Introduction ............................................................................................ 3

1ière PARTIE
Présentation de l'appareillage............................................................................9

Chapitre I – Le réacteur de post-décharge..............................................................11
I.1 – Présentation générale ......................................................................................11
I.2 – Montage expérimental du CPAT .........................................................................12
I.2.a – Les gaz.........................................................................................................13
I.2.b – Le système d'humidification ............................................................................15
I.2.c – Le plasma.......................................................................................................15
I.2.d – Le transport des espèces ..................................................................................16
I.2.e – L'enceinte de traitement....................................................................................18
I.2.f – Les porte-échantillons ........................................................................................19
I.2.g - La détection optique...........................................................................................20
I.3 – Montage industriel de SNPE Propulsion ...............................................................20
Chapitre II – La décharge micro-onde.........................................................................23
II.1 – Les décharges hautes fréquences...........................................................................23
II.2 – La décharge micro-onde du CPAT .........................................................................23

2ième PARTIE
Présentation des diagnostics utilisés ..............................................................................31

Chapitre III - Les moyens d'analyse des gaz réactifs........................................................33
III.1 – Spectroscopie d'émission optique (SEO) et actinométrie...........................................33
III.2 – Titrage chimiluminescent........................................................................................35
III.2.a – Première phase – Dosage de l'azote atomique .........................................................36
III.2.a.1 – L'émission de l'azote moléculaire .......................................................................36
III.2.a.2 – L'émission de l'oxyde d'azote.............................................................................37
III.2.a.3 – L'émission de dioxyde d'azote ............................................................................37
III.2.b – Deuxième phase – Dosage de l'oxygène atomique ....................................................39
III.3 – Sonde catalytique .....................................................................................................40
III.4 – Hygrométrie .............................................................................................................42
III.4.a – L'hygromètre à miroir et le point de rosée ................................................................42
III.4.b – L'humidité relative ...................................................................................................43
III.4.c – Le taux d'humidité.....................................................................................................43
Chapitre IV – Les moyens de caractérisation des traitements..............................................45
IV.1 – Pour la préparation des surfaces métalliques à l'adhésion ............................................45
IV.1.a – Spectroscopie infra-rouge (IR) .................................................................................45
IV.1.a.1 – En absorption .........................................................................................................45
IV.1.a.2 – En réflexion.............................................................................................................47
IV.1.a.3 – Caractérisation du nettoyage.....................................................................................47
IV.1.b – Spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS)..........................................48
IV.1.c - Test mécanique de flexion trois points..........................................................................49
IV.2 – Pour la stérilisation .......................................................................................................50

3ième partie
Etude des différents mélanges gazeux
Création de l'hydrogène atomique .......................................................................................55

Chapitre V – Observation du plasma par SEO ... 57
V.1 –Etats excités des principales espèces étudiées ... 57
V.1.a – L'atome d'argon ... 57
V.1.b – L'hydrogène atomique ... 58
V.1.c – L'hydrogène moléculaire ... 59
V.1.d – Le monoxyde d'hydrogène ... 60
V.1.e – La molécule d'azote ... 60
V.2 – Visualisation des spectres ... 61
V.2.a – Dans les mélanges Ar-$H_2$ et Ar-$H_2$-$H_2O$ ... 61
V.2.b – Dans les mélanges $N_2$-Ar-$H_2$-$H_2O$ ... 64
V.3 – Etalonnage du montage optique ... 66
Chapitre VI - Etude sur Ar-$H_2$ ... 69
VI.1 - Spectroscopie d'émission optique – Etude du plasma ... 69
VI.1.a – Etude des phénomènes d'excitation ... 69
VI.1.a.1 - Analyse de l'excitation électronique ... 69
VI.1.a.2 – Autres processus d'excitation ... 72
VI.1.a.3 – Facteurs de pertes ... 74
VI.1.b – Résultats expérimentaux ... 78
VI.1.b.1 – Etude de l'émission – mise en place du montage optique ... 78
VI.1.b.2 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels ... 80
VI.1.b.3 - Comportement en fonction des paramètres de la décharge ... 86
VI.2 - Sondes catalytiques – étude de la proche post-décharge ... 89
VI.2.a – Présentation ... 89
VI.2.b – Mise en place ... 90
VI.2.c - Résultats obtenus avec la sonde catalytique ... 90
VI.2.c.1 – Dans l'hydrogène pur ... 90
VI.2.c.2 – Dans les mélanges Ar-$H_2$ ... 92
VI.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$H_2$ ... 94
Chapitre VII – Etude du mélange Ar-$H_2$-$H_2O$ ... 97
VII.1 - SEO pour les mélanges Ar-$H_2O$ ... 97
VII.1.a – Etude des phénomènes d'excitation ... 97
VII.1.a.1 – Analyse de l'excitation électronique ... 97
VII.1.a.2 – Action des métastables d'argon ... 100
VII.1.a.3 – Facteurs de pertes ... 100
VII.1.b – Résultats expérimentaux ... 102
VII.1.b.1 – Etude de l'émission ... 102
VII.1.b.2 – Mesure du taux d'humidité ... 103
VII.1.b.3 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels ... 103
VII.1.b.4 – Comportement en fonction de la puissance micro-onde ... 105
VII.2 – SEO pour les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$ ... 106
VII.2.a – Analyse théorique ... 106
VII.2.b – Résultats expérimentaux ... 107
VII.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$ ... 108
Chapitre VIII – Etude du mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ ... 111
VIII.1. SEO pour les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$ ... 111
VIII.1.a – Etude des phénomènes d'excitation électronique ... 111
VIII.1.b – Résultats expérimentaux ... 112
VIII.1.b.1 – Etude de l'émission ... 112

VIII.1.b.2 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels ..........112
VIII.1.b.3 – Comportement en fonction de la puissance ......................113
VIII.2 – SEO pour les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ ..............................................114
VIII.2.a – Analyse théorique ....................................................................114
VIII.2.b – Humidification du gaz ..............................................................114
VIII.2.c – Résultats expérimentaux ..........................................................115
VIII.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ ..............................116

4ième PARTIE
Applications pour les traitements en milieu industriel .......................................................119

Chapitre IX – Etude des post-décharges Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$ sur site industriel ................121
IX.1 – Titrage chimiluminescent des atomes d'azote..........................................121
IX.2 - Titrage chimiluminescent des atomes d'oxygène ....................................122
XI.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$ sur site industriel ........125
Chapitre X – Préparation des surfaces métalliques à l'adhésion .................................127
X.1 – Présentation .......................................................................................127
X.1.a – Les métaux à traiter..........................................................................127
X.1.b – Les huiles ..........................................................................................129
X.1.c – La préparation des surfaces..............................................................130
X.2 – Résultats du dégraissage en post-décharge ..........................................133
X.2.a – Dégraissage de l'aluminium 7010 ......................................................133
X.2.b – Dégraissage du titane TA6V..............................................................136
X.3 – Résultats des essais de décapage et de conversion..................................137
X.4 – Bilan de la préparation des surfaces métalliques à l'adhésion ..................139
Chapitre XI – Stérilisation de matériel médical ..........................................................141
XI.1 – Présentation du procédé ......................................................................141
XI.2 – Résultats expérimentaux .....................................................................142
XI.2.a – Tests de contamination ..................................................................142
XI.2.b – Essais de stérilisation ....................................................................143
XI.3 – Bilan sur la stérilisation en post-décharge ..............................................144

Conclusion ..........................................................................................................147

Annexe du chapitre VII – Action des métastables dans les mélanges Ar-$H_2O$ .....................153

Références bibliographiques.................................................................................159

# Introduction

Les procédés plasmas commencent à occuper une part non négligeable des outils du domaine des traitements de matériau. Les industriels s'intéressent de plus en plus à cet état de la matière et encouragent la recherche à avancer rapidement dans cette voie. Les plasmas permettent, en premier lieu, de travailler le matériau à l'échelle quasi-atomique. Ils sont de ce fait très présents dans le monde de la micro-électronique. Deuxièmement, ils peuvent permettre de développer des procédés dits "propres" lorsqu'ils utilisent des gaz non polluants tels que ceux que l'on trouve dans l'air comme l'azote, l'oxygène et l'hydrogène.

Le CPAT, Centre de Physique des Plasmas et Applications de Toulouse, s'est orienté ces dernières années vers l'étude de procédés de traitement de matériaux par plasma qui pourraient ainsi remplacer l'utilisation nocive et polluante de produits chimiques. Si certaines applications sur les surfaces métalliques et les textiles sont déjà utilisées en milieu industriel, les mécanismes qui contrôlent le plasma et son interaction sur les surfaces, restent encore pour une grande part méconnus. L'activité du groupe de recherche "Réactivité dans les plasmas moléculaire" dirigé par André Ricard, Directeur de Recherche au CNRS, s'est tournée vers l'utilisation qui pouvait être faite d'un réacteur de post-décharge en flux. La mise en fonctionnement de ce type de réacteur s'est produite avec l'arrivée, en 1996, d'André Ricard au CPAT. Les premiers travaux effectués sur ce réacteur, à Toulouse, ont été menés lors de la thèse de Mireille Gaillard [Gai00] soutenue le 17 octobre 2000. L'étude portait sur le dégraissage en post-décharge, de surfaces métalliques (acier et aluminium), par les atomes d'oxygène créés dans un plasma micro-onde Ar-$O_2$. Cette application a fait germer un éventail de traitements possibles mettant en jeu différents gaz, sur différents types de matériaux (polymères et composites). Les travaux présentés dans cette thèse vont concerner plus spécialement la création d'hydrogène atomique à partir d'hydrogène moléculaire et de vapeur

d'eau, puis les deux applications de la post-décharge à la préparation de surface métallique à l'adhésion et à la stérilisation de matériel médical. L'avancée des normes sur l'environnement poussant les industriels à se tourner vers ces nouvelles technologies dites "propres", ceux-ci ont alors fortement soutenu nos travaux scientifiques, et ont permis d'élargir le champ des recherches. Ils nous ont alors fourni la matière première indispensable aux traitements des matériaux dans le cadre de différents contrats entre universitaires et industriels : un consortium comprenant L'AIR LIQUIDE, EADS, DASSAULT AVIATION et HEF, un contrat inter-régional Aquitaine-Midi-Pyrénées nommé PLASMET dont les principaux donneurs d'ordre sont DASSAULT AVIATION, SNPE PROPULSION, SNECMA/SPS et TURBOMECA, et un contrat ADEME nommé PLASLIF entre L'AIR LIQUIDE et le deux laboratoires CPAT et LGET (Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse).

Le travail effectué lors de cette thèse va comprendre deux thèmes bien distincts. Le premier va traiter de la création d'espèces actives notamment des atomes d'hydrogène au sein du réacteur de post-décharge en flux du CPAT, et le second, des applications visant le milieu industriel.

Le réacteur de post-décharge en flux (***Chapitre I***) et sa décharge micro-onde (***Chapitre II***) vont être présentés dans la ***première partie*** de ce mémoire. Nous pourrons alors comparer la morphologie d'un réacteur de laboratoire (au CPAT) et d'un réacteur industriel (situé sur le site de St Médard en Jalles à la SNPE PROPULSION).

La ***seconde partie*** décrira les diagnostics appliqués *in situ* à la phase gazeuse et les méthodes de caractérisation *ex situ* des traitements effectués en post-décharge. La spectroscopie d'émission optique, le titrage chimiluminescent, les mesures par sonde catalytique et l'hygrométrie permettront de contrôler les densités d'espèces dans les gaz (***Chapitre III***). Les traitements seront caractérisés par des méthodes spectroscopiques (XPS et IRTF) et des tests mécaniques de flexion trois points en ce qui concerne la préparation de surface métallique, et par dénombrement microscopique pour la stérilisation de matériel médical (***Chapitre IV***).

La création d'atomes d'hydrogène dans les plasmas colonnaires du réacteur du CPAT à partir des mélanges gazeux Ar-$H_2$ (***Chapitre VI***), Ar-$H_2$-$H_2O$ (***Chapitre VII***) et $N_2$-$H_2$-$H_2O$ (***Chapitre VIII***) sera étudiée dans la ***troisième partie***.

Les études plus appliquées au monde industriel seront présentées en ***quatrième partie***. Le premier transfert des connaissances sera effectué sur le réacteur industriel de la SNPE en ce qui concerne la mise en place d'un diagnostic permettant de suivre la densité d'oxygène

atomique en post-décharge (***Chapitre IX***). La préparation de surface métallique, sur des alliages d'aluminium et de titane, à partir de post-décharges d'Ar-$O_2$ et Ar-$H_2$ sera étudiée au CPAT (***Chapitre X***) et dupliquée simultanément sur le réacteur de la SNPE. En fin, une retombée, au départ inattendue, de ces procédés de traitements de surface en post-décharge, vers la stérilisation d'instruments médicaux sera présentée. Nous reportons les premiers tests de stérilisation effectués au CPAT en collaboration avec le Groupement de Recherche Clinique d'Evaluation Thérapeutique et Odontologique de l'Université Dentaire de Toulouse dirigé par Michel Sixou (***Chapitre XI***).

# 1$^{ière}$ PARTIE

# Présentation de l'appareillage

# Chapitre I – Le réacteur de post-décharge

## I.1 – Présentation générale

Les traitements de surface par procédé plasma que l'on rencontre aussi bien dans le milieu de la recherche scientifique que dans le monde industriel, peuvent être classés d'après la position du matériau à traiter par rapport au plasma, en trois catégories :

- l'élément à traiter est placé dans le plasma (il peut même constituer une électrode génératrice de celui-ci). Il est alors en contact avec les espèces excitées et ionisées de la décharge.
- l'élément est cette fois, placé en post-décharge spatiale, c'est à dire en dehors du plasma produit dans un flux de gaz. Seules les espèces étant dans des états stables et métastables, non ioniques, entreront en contact avec le matériau. Celui-ci ne subit pas directement l'action des particules chargées du plasma.
- l'élément ne subit aucunement le plasma, mais celui-ci va permettre de traiter les effluents gazeux, afin d'obtenir des procédés "propres".

Cette étude a été menée sur un réacteur de post-décharge. Le type de réacteur utilisé a la particularité de séparer spatialement la zone de traitement de la source d'espèces actives. Le plasma a une action de "cracking" et donc crée les atomes et radicaux voulus n'existant pas à l'état naturel. Ceux-ci sont transportés jusque dans l'enceinte où ils entrent en contact avec la surface à traiter (*fig.I.1*). Le temps de transport peut être une cause de destruction des réactifs par recombinaison dans le volume du gaz et sur les surfaces des conduites. C'est l'amélioration des conditions de production dans le plasma et de transport des espèces actives qui permettra d'en obtenir une quantité suffisante dans la zone de traitement.

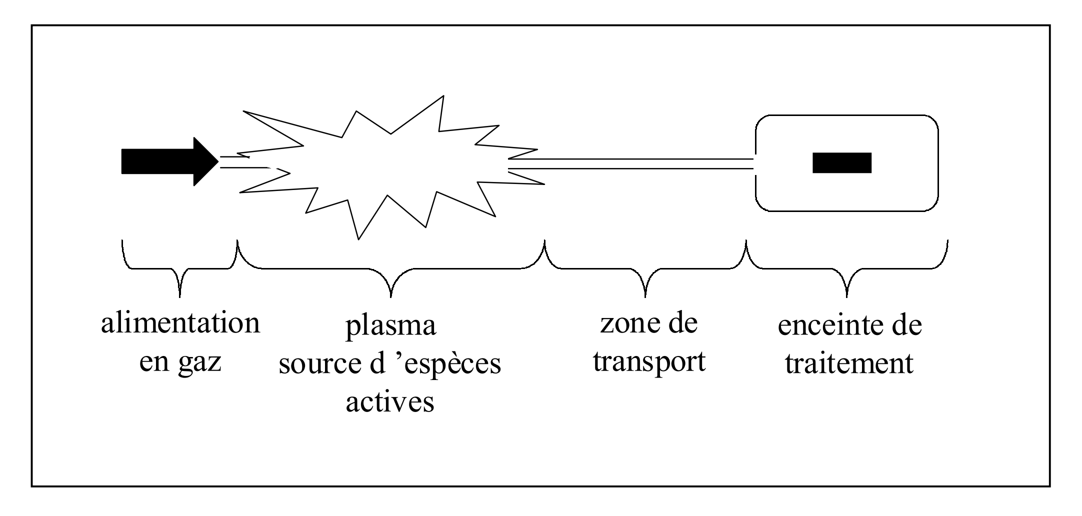



*Fig.I.1 – Schéma général d'un réacteur de post-décharge.*

Les réacteurs de post-décharge peuvent avoir des configurations très différentes. Certains utilisent une post-décharge très proche du plasma. C'est à dire que la zone en question se situe dès l'extinction de la luminescence du plasma. Elle contient donc beaucoup d'espèces actives qui subissent peu les effets d'un plus long transport. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du plasma, hors d'un apport énergétique par collision électronique, certaines espèces à courte durée de vie disparaîtront. La différence primordiale entre le plasma et sa post-décharge est la présence d'une forte activité électronique dans le premier, alors que les électrons ne participent plus aux schémas réactifs dans la seconde. Les post-décharges aussi éloignées du plasma que celles sur lesquelles nous travaillons, ne contiennent alors qu'un nombre très limité d'espèces, autres que celles du gaz d'origine.

Les réacteurs utilisés au CPAT et à la SNPE fonctionnent en flux. Les débits des différents gaz sont contrôlés, et ceux-ci sont pompés à l'aide d'une pompe primaire située après l'enceinte de traitement. Les sources plasma sont dans les deux cas des sources micro-ondes. Le transport s'effectue le long de tubes plus ou moins longs et coudés. Les zones de traitement permettent l'installation de systèmes de détection optique.

## I.2 – Montage expérimental du CPAT

Nous allons maintenant détailler l'appareillage installé au CPAT (*fig.I.2*), qui bien sûr est à l'échelle du laboratoire, et très modulable dans sa configuration.

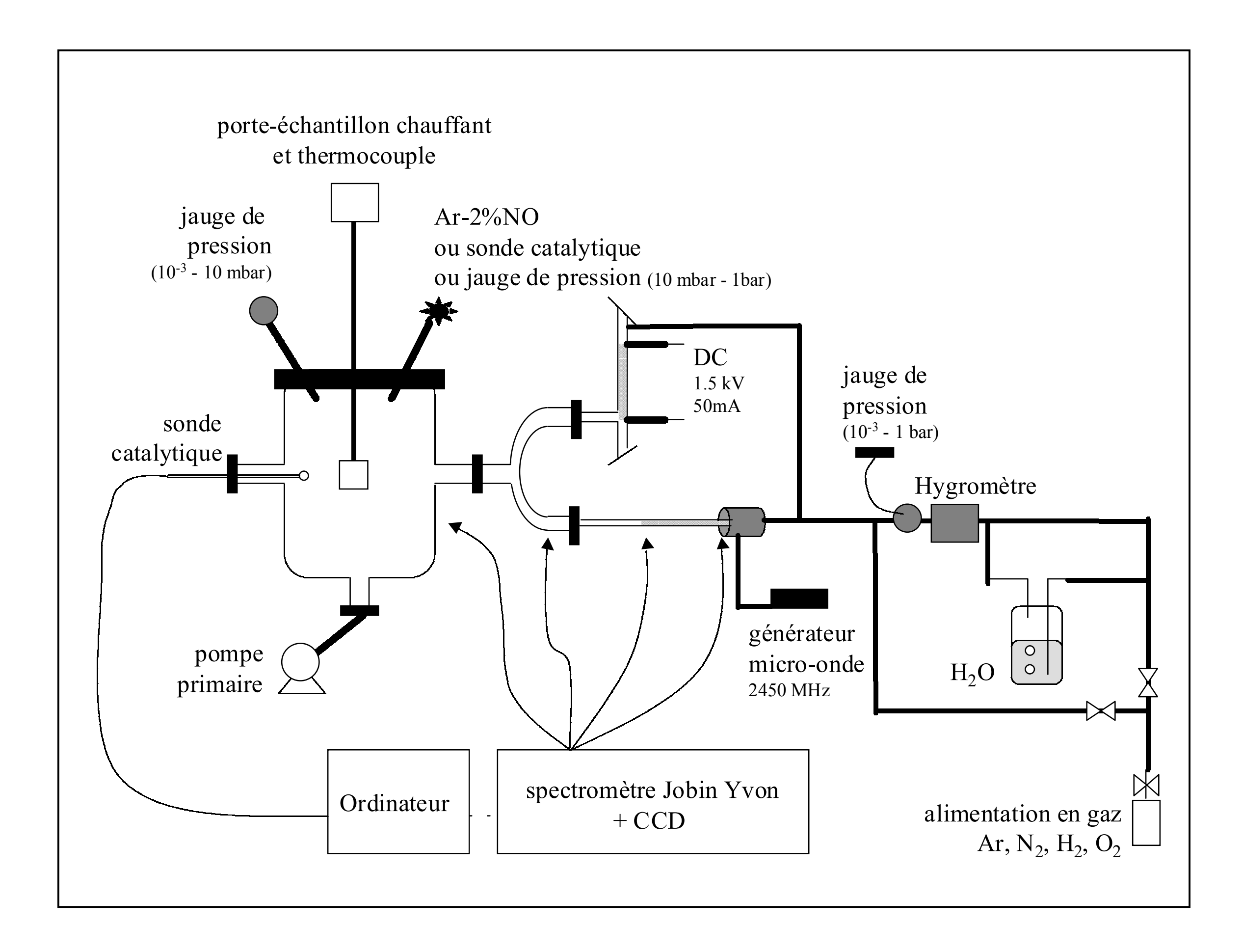



*Fig.I.2 – Montage expérimental du CPAT.*

### I.2.a – Les gaz

Les gaz utilisés pour cette étude sont l'argon (gaz vecteur avec lequel nous réaliserons les mélanges), l'azote, l'hydrogène, l'oxygène et l'oxyde d'azote en tant que gaz titrant. Hormis ce dernier, tous vont servir à créer le plasma. Trois débitmètres massiques de type Brooks (0,3 $l_n$/mn max étalonné dans l'hydrogène, 0,3 $l_n$/mn et 3 $l_n$/mn max étalonnés dans l'argon) et deux de type Air Liquide (0,3 $l_s$/mn et 1 $l_s$/mn max étalonnés dans l'azote) reliés à leurs contrôleurs, vont permettre de générer les débits et les mélanges adéquats. Les réponses de ces appareils sont données suivant le fabricant dans des conditions normales ou standards de pression et de température.

| état | pression | température |
|---|---|---|
| normal | 1 atm (1,013.10$^5$ Pa) | 0°C (273 K) |
| standard | | 25°C (298K) |

Toutefois, ceci n'influe que très faiblement sur la lecture, car le débit lu dans les conditions standards est égal à 1,09 × le débit dans les conditions normales.

Les débitmètres sont généralement utilisés avec les gaz correspondant aux gaz d'étalonnage, sauf pour l'oxygène et le mélange Ar-2%NO déjà préparé en bouteille. Nous trouvons dans le tableau suivant, les facteurs correctifs à apporter au cours de nos expériences.

| gaz | étalon | facteur correctif |
|---|---|---|
| $N_2$<br>$O_2$<br>NO<br>Ar<br>Ar-2%NO | air | 1,005<br>0,990<br>0,997<br>1,398<br>1,387 |
| $O_2$ | $N_2$ | 0,985 |
| Ar-2%NO | Ar | 0,992 |

*Tab.I.1 – Facteurs correctifs pour les débitmètres massiques.*

Le mode d'emploi de ces appareils donne les corrections à apporter par rapport à l'air. Afin d'obtenir le débit réel d'un gaz différent du gaz étalon ou d'un mélange, les formules utilisées sont :

$$\text{débit réel} = \text{débit lu} \times \frac{\text{facteur du gaz passant par rapport à l'air}}{\text{facteur du gaz étalon par rapport à l'air}}, \qquad eq.I.1$$

$$\begin{array}{l}\text{facteur du mélange}\\ \text{de n gaz différents}\\ \text{par rapport à l'air}\end{array} = \frac{100}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\text{pourcentage en volume du gaz i}}{\text{facteur correctif du gaz i par rapport à l'air}}}. \qquad eq.I.2$$

Une fois le débit régulé sur chacune des lignes de gaz, celles-ci se rejoignent pour former les mélanges gazeux envoyés vers la zone de décharge. Le mélange argon-dioxyde d'azote est lui, amené jusqu'à l'enceinte de traitement afin d'effectuer des titrages (*cf.III.2*). Toutes les conduites de gaz sont en polyamide.

### I.2.b – Le système d'humidification

Un système d'humidification, que nous appellerons bulleur, va être installé sur la ligne de gaz vecteur (argon ou azote). Il s'agit d'une bonbonne contenant un certain volume d'eau distillée, dans laquelle vient barboter le gaz (*fig.I.3*). Le circuit du gaz vecteur est divisé en un circuit "sec" dans lequel va passer un fort débit, et un circuit "humide" sur lequel est implanté le bulleur, et dans lequel nous ferons passer un faible débit. Ainsi, une fois les deux conduites rassemblées, nous obtenons le gaz vecteur chargé d'eau. Cette configuration permet de faire varier la quantité de vapeur d'eau suivant le débit de gaz dans le circuit "humide", tout en gardant grâce au circuit sec le débit du gaz vecteur constant.

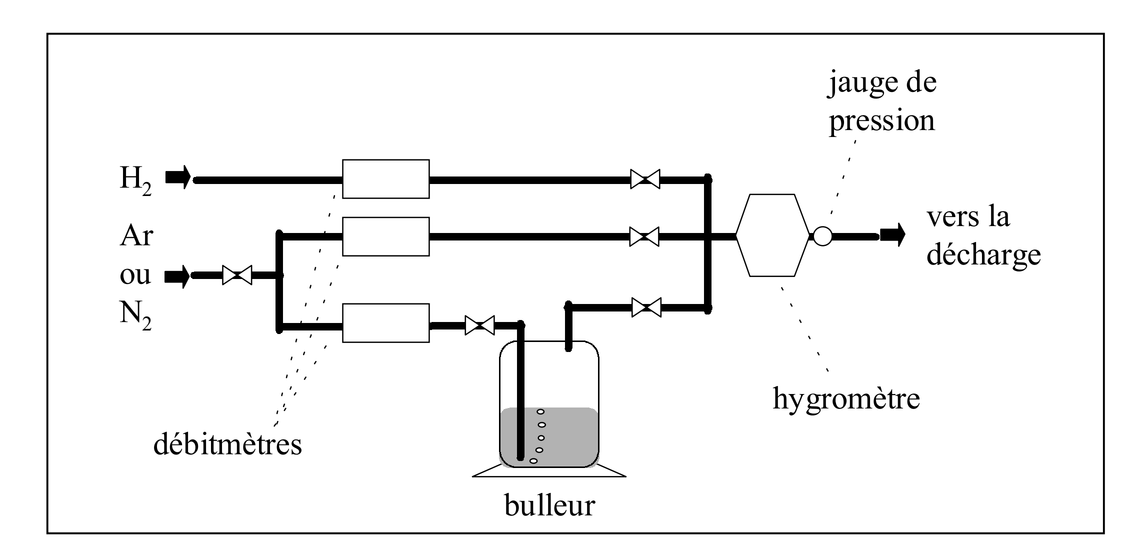



*Fig.I.3 – Schéma du circuit humidificateur.*

Afin de mesurer la quantité d'eau contenue dans le mélange final (*cf.III.4*), un hygromètre General Eastern (Hygo E1 et sa cellule 1211H), et une jauge de pression Balzers ($10^{-3}$ – 1 bar) sont implantés sur la conduite en amont de la décharge. La pression étant plus élevée au niveau de l'hygromètre que dans le plasma, on évite ainsi tout effet de condensation dans les conduites en amont de la zone de décharge.

### I.2.c – Le plasma

L'appareillage a été conçu pour pouvoir monter en parallèle deux types de décharges (*fig.I.2*), une à courant continu et une micro-onde.

Un générateur de courant continu relié à deux électrodes creuses permet de créer un plasma dit décharge luminescente. Ce type de décharge est celui qui est le plus connu et le mieux maîtrisé, en particulier la zone lumineuse centrale nommée colonne positive. Le champ électrique créé entre les électrodes accélère les électrons libres qui par collision communiquent de l'énergie aux espèces gazeuses. Les phénomènes d'excitation, d'ionisation et de dissociation vont alors pouvoir s'enchaîner. Cet appareillage a le revers d'être fragile du fait du vieillissement rapide des électrodes, observable par l'oxydation et l'érosion de leur surface. De plus, il est moins efficace en terme d'excitation qu'une décharge micro-onde pour une même puissance d'alimentation. Nous laisserons de côté la décharge à courant continu pour n'utiliser dans ce travail que la décharge micro-onde.

L'appareillage utilisé pour la décharge micro-onde a été développé par la SAIREM grâce à des travaux effectués à l'Université de Montréal sous la direction de M.Moisan. Il se compose d'une alimentation délivrant une puissance maximale de 300 W, reliée à un surfatron (*cf.II.2*) par l'intermédiaire d'un câble coaxial. Le surfatron est traversé par un tube de décharge en quartz de diamètre interne 5 mm et d'épaisseur 1 mm. De l'air comprimé est injecté dans le surfatron, et guidé le long du tube. Toute la zone de décharge est alors refroidie. Le tube à décharge est ensuite relié au circuit de transport des espèces jusqu'à l'enceinte de traitement.

### I.2.d – Le transport des espèces

La zone intermédiaire entre le plasma et l'enceinte est modulable. Afin d'en tester l'efficacité, nous allons étudier trois types de configuration :

- la première illustrée sur la *figure I.2* est nommée configuration de post-décharge lointaine. Le tube à décharge en quartz mesure 33 cm. Il est relié à un tube de pyrex de diamètre interne 18 mm et d'épaisseur 2 mm. Cette conduite est en forme de Y, afin de pouvoir y raccorder la décharge à courant continu et le bras en pyrex de l'enceinte, permettant l'entrée des gaz dans celle-ci. Le gaz va alors parcourir 26 cm dans le tube en Y, y rencontrer deux virages, et 10 cm dans le bras.
- la seconde appelée configuration de post-décharge proche ne va plus contenir le tube en Y. Le tube à décharge va pénétrer dans le bras de l'enceinte comme indiqué sur la *figure I.4*.

- la troisième, que nous nommerons configuration coudée est faite d'un seul bloc. Le tube à décharge, en quartz, s'élargit au bout de 40 cm sur un tube de diamètre interne 18 mm et d'épaisseur 2 mm. Il forme ensuite un angle de 90° avant de se raccorder au bras de l'enceinte en pyrex (*fig.I.5*).

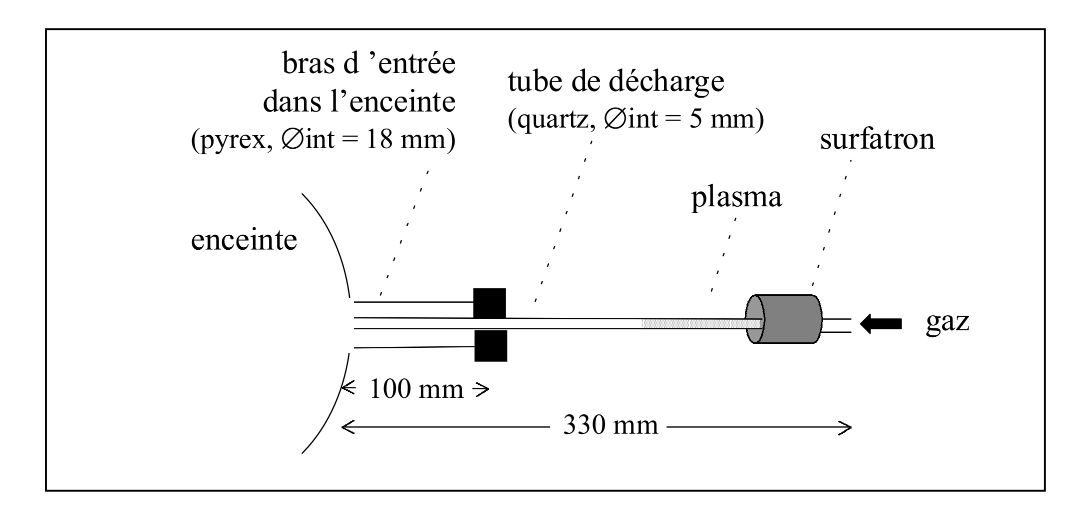



*Fig.I.4 – Configuration de post-décharge proche.*

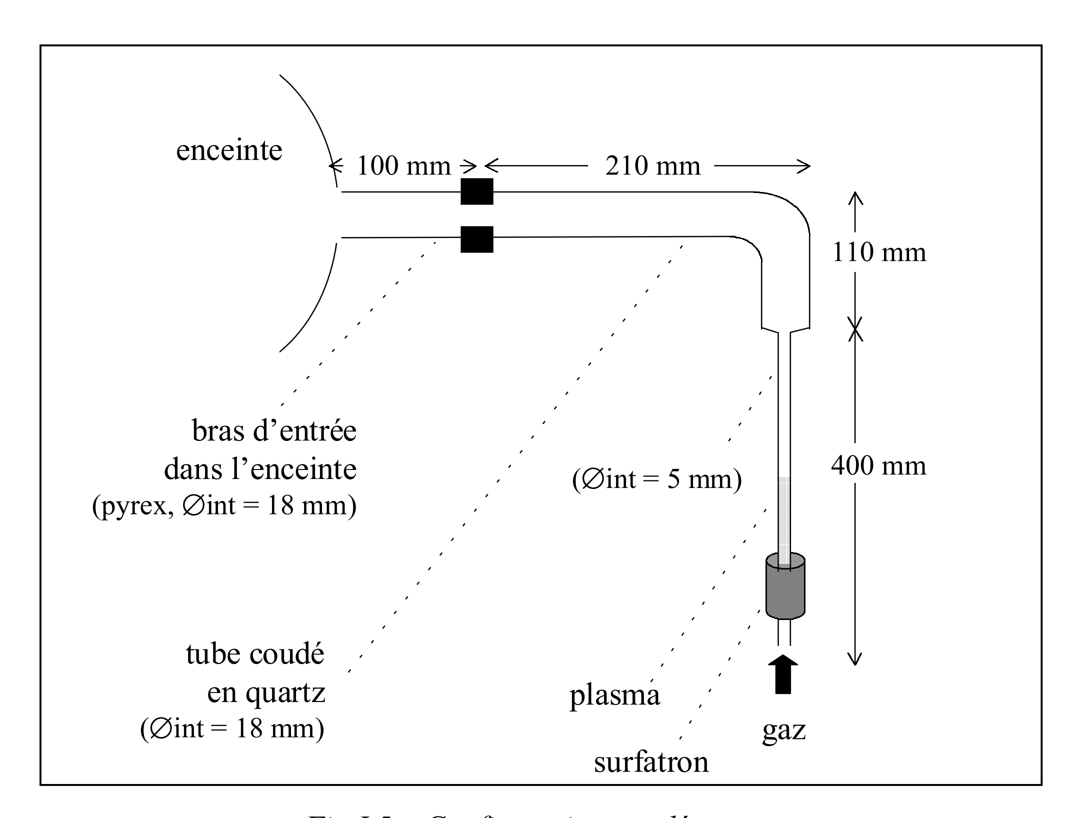



*Fig.I.5 – Configuration coudée.*

La post-décharge proche est évidemment celle qui contient le plus d'espèces actives. Mais les autres configurations ont de bonnes raisons d'être utilisées. La post-décharge lointaine permet

de travailler simultanément avec les deux types de sources plasmagènes. Avec la configuration coudée, elles nous permettent de nous placer dans des conditions de rendement assez faible pour nous rapprocher des conditions de travail industriel. On peut observer sur la *figure I.8* que le gaz va prendre deux virages avant d'arriver à l'enceinte de traitement industriel. De plus, une modélisation effectuée lors de travaux précédents *[GAI00]*, a révélé qu'il était possible de créer, à partir de cette configuration, une post-décharge homogène dans l'enceinte. Cette homogénéité peut s'avérer intéressante si l'on envisage de traiter des éléments en trois dimensions. La configuration coudée, entièrement en quartz, va nous permettre d'éliminer une jonction en téflon du dispositif à tube en Y susceptible de polluer la post-décharge.

### I.2.e – L'enceinte de traitement

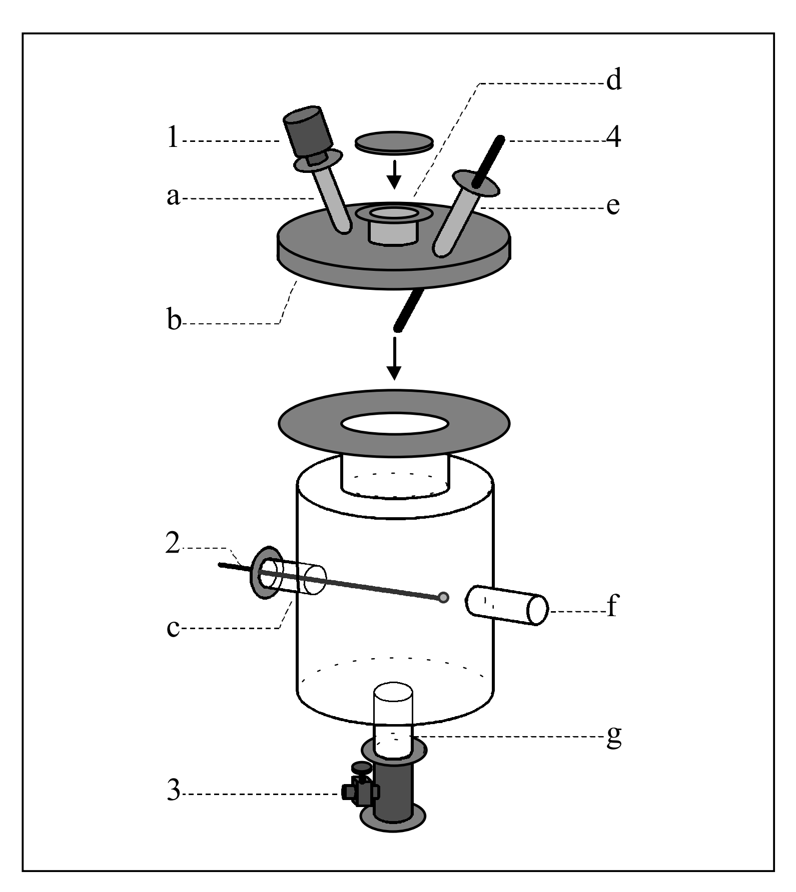



*Fig.I.6 – Schéma de l'enceinte de traitement,*
*1 – jauge de pression, 2 – sonde catalytique, 3 – vanne d'entrée d'air, 4 – entrée d'Ar-NO,*
*a, b, c, d, e, f et g – conduites d'accès à l'enceinte.*

Les traitements sont effectués dans un cylindre en pyrex de 15 cm de diamètre externe et d'environ 5 l de volume interne. Comme le montre la *figure I.6*, plusieurs entrées permettent

de placer arrivées de gaz et appareils de mesure. Les gaz actifs arrivent par la conduite latérale (f). Une autre arrivée de gaz (4) dédiée au mélange Ar-2%NO pénètre dans l'enceinte soit par le bras (e) placé sur le couvercle (b), soit par le bras latéral (c). Une pompe primaire Boc Edwards est reliée par l'intermédiaire d'un tombac à la vanne d'entrée d'air (3) placée au-dessous de l'enceinte (g). Une jauge de pression Boc Edwards ($10^{-3}$ – 10 mbar) (1), est fixée sur le couvercle à la conduite (a). Une sonde catalytique (2) (*cf.III.3*), peut être introduite dans la zone de traitement par les couloirs (c) et (e). Les porte-échantillons, différents suivant les traitements (*cf.I.2.f*), entreront par l'ouverture (d).

### I.2.f – Les porte-échantillons

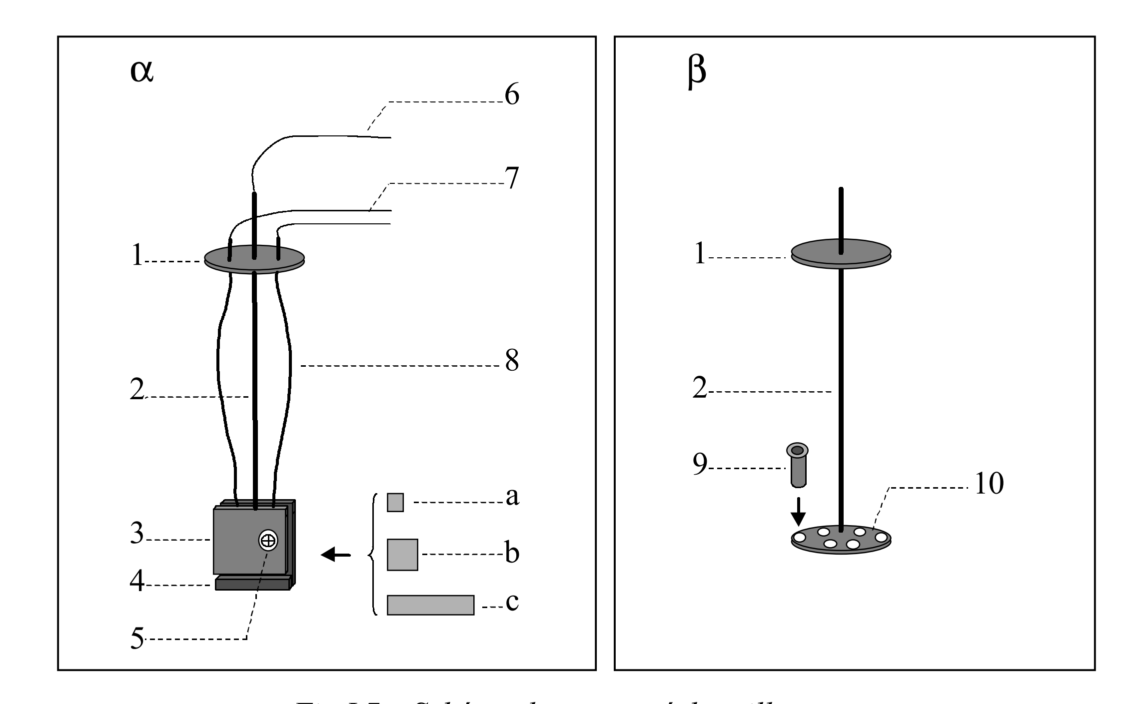



*Fig.I.7 – Schéma des portes-échantillons :*
*α - pour la préparation de surfaces métalliques, β - pour la stérilisation,*
*1 – bouchon, 2 – tube creux, 3 – élément de laiton, 4 – élément d'acier, 5 – rondelle,*
*6 – thermocouple, 7 – fils conducteurs, 8 – câble chauffant, 9 – éprouvette d'aluminium contenant le bouillon bactériologique, 10 – porte-éprouvette,*
*a, b et c – échantillons métalliques.*

Ce réacteur est utilisé pour l'étude de différents traitements. Deux types d'application sont décrits dans ce travail : la préparation de surface métallique à l'adhésion et la stérilisation de matériel médical. Deux porte-échantillons spécifiques ont été conçus pour ces traitements :

- Le premier, représenté sur la *figure I.7.α*, est dédié à la préparation de surfaces métalliques. Les échantillons (a, b, c), maintenus par une rondelle (5), sont adossés verticalement à un élément en laiton (3). Une autre partie en acier (4) va se placer contre la première en prenant en sandwich une spire de câble chauffant (8). Ce câble, par effet Joule, chauffe l'échantillon par conduction à travers le laiton. Afin de contrôler la température, un thermocouple (6) est inséré dans le tube creux (2) jusqu'à l'élément en laiton. Il est relié à un thermostat permettant d'alimenter en courant le câble chauffant par les fils conducteurs (7). Comme il est visible sur la *figure I.8.α*, ce traitement va concerner trois tailles d'échantillons, (a) = 10×10×1 mm, (b) = 20×20×1 mm, (c) = 10×50×1 mm.

- Le porte échantillon prévu pour la stérilisation (*fig.I.7.β*) est plus simple. Il s'agit d'un disque horizontal troué six fois (10) afin d'y disposer six éprouvettes en aluminium (9) contenant des bouillons bactériologiques.

### I.2.g - La détection optique

Sur ce dispositif, est installé à demeure, un spectromètre Jobin Yvon (SPEX 270M) équipé d'une CCD, de deux réseaux (1200 et 2400 traits) et de quatre fibres optiques. Celles-ci permettent de prendre simultanément des mesures en différents points de l'appareillage. La matrice CCD est connectée à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel (SPECTRA MAX) qui permet de gérer l'ensemble.

## I.3 – Montage industriel de SNPE Propulsion

Ce réacteur ressemble à celui du CPAT, avec une capacité de chacun des éléments fortement amplifiée (*fig.I.8*). Les débitmètres fonctionnent à 7.5 $l_n$/mn max. Deux circuits de gaz aboutissent sur la chambre de traitement. Un surfaguide SAIREM, alimenté jusqu'à 1200W est placé sur chacun de ces circuits. Les plasmas micro-ondes sont créés dans des tubes en quartz de 15 mm de diamètre interne. Le transport des espèces se fait dans des conduites en pyrex qui aboutissent à deux endroits différents (visibles sur la *figure I.8*). Sur

chacun des circuits comprenant deux coudes, les espèces parcourent environ 90 cm entre le plasma et l'enceinte. La chambre de traitement de forme cylindrique est en métal. Son volume est de 900 litres et son diamètre interne de 50 cm. Deux pompes, une primaire et une Roots permettent de travailler dans les conditions du vide primaire. La pression dans la chambre est mesurée à l'aide d'une jauge de type Baratron et d'une Pirani. Les matériaux à traiter sont introduits dans l'enceinte par une porte située à l'arrière.
Une conduite amenant dans la chambre, le mélange Ar-2%NO, arrive sur le haut du cylindre horizontal. Il sera possible de placer au bout de ce tuyau une sorte de pommeau, que l'on appellera diffuseur.
Tous les mécanismes réglables de ce montage sont automatisés et contrôlés informatiquement.

Cet appareillage est aussi équipé d'un système de détection Jobin Yvon, composé d'un spectromètre (TRIAX 320), d'une barrette de photodiodes et d'une fibre optique. L'intérieur de la chambre est visuellement accessible grâce à 5 hublots placés de chaque côté du cylindre.

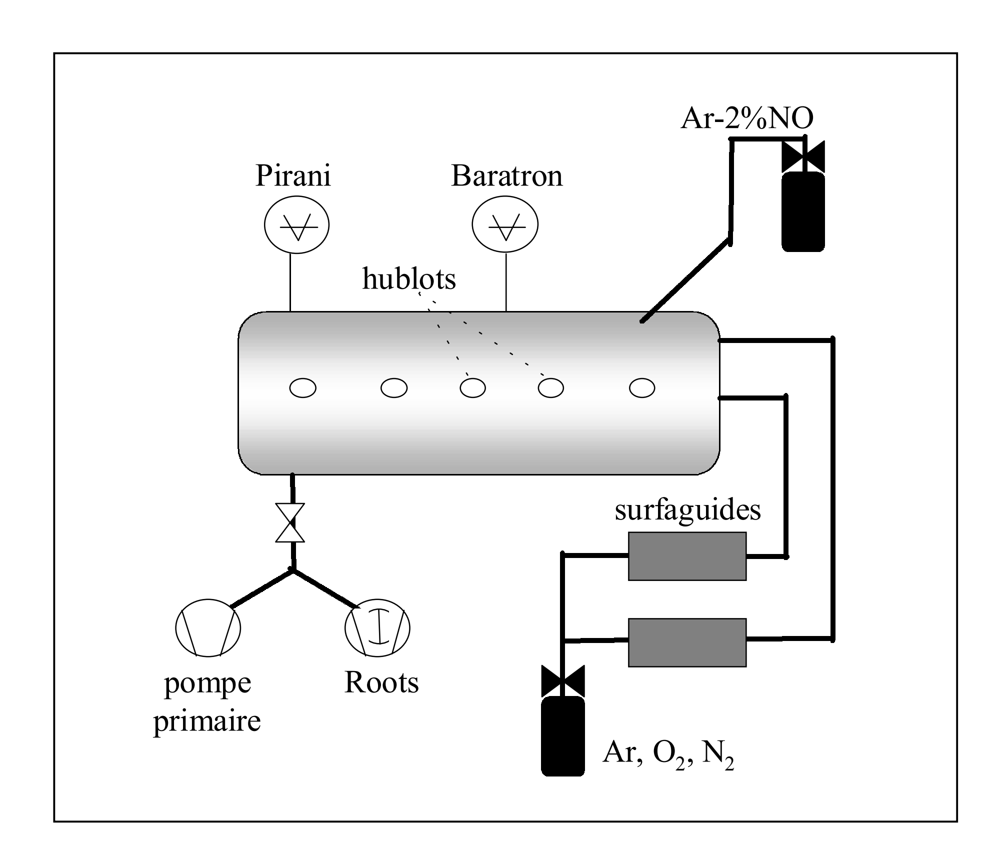



*Fig.I.8 – Schéma du réacteur industriel de la SNPE*

# Chapitre II – La décharge micro-onde

## II.1 – Les décharges hautes fréquences

L'ensemble des hautes fréquences (HF) est formé par les radio fréquences (RF) de 1 à 300 MHz et les micro-ondes de 0.3 à 300 GHz.

Contrairement à la décharge à courant continu qui permet d'atteindre un état stationnaire du déplacement de ses espèces chargées, la décharge HF produit un champ électrique alternatif, de sorte que les espèces chargées repartent en sens opposé à chaque demi-cycle. Les mécanismes de création et de perte des espèces chargées sont semblables à ceux rencontrés dans la colonne positive d'une décharge à courant continu. La différence essentielle réside ici dans le fait que l'intensité du champ électrique est non uniforme et décroît de la paroi vers le centre de l'enceinte contenant le plasma.

La décharge tubulaire installée au CPAT fait partie des décharges dites "étendues". Elles peuvent s'étirer sur plusieurs mètres grâce à une onde de surface. Celle-ci, générée au surfatron, va être guidée à l'interface des deux diélectriques que sont le tube en quartz et le plasma. L'entretien du plasma dépend alors essentiellement du rapport de la fréquence de collision électron-neutre sur la fréquence de l'onde [Moi99].

## II.2 – La décharge micro-onde du CPAT

Afin de détailler le fonctionnement de la cavité nommée surfatron dont le contexte a déjà été présenté au *paragraphe I.2.c*, nous allons diviser le système en trois parties : l'applicateur de champ, l'interstice de lancement et le guide de l'onde de surface. Ces différents éléments sont visibles sur la *figure II.1* [Moi87] afin de donner une image exacte du surfatron.

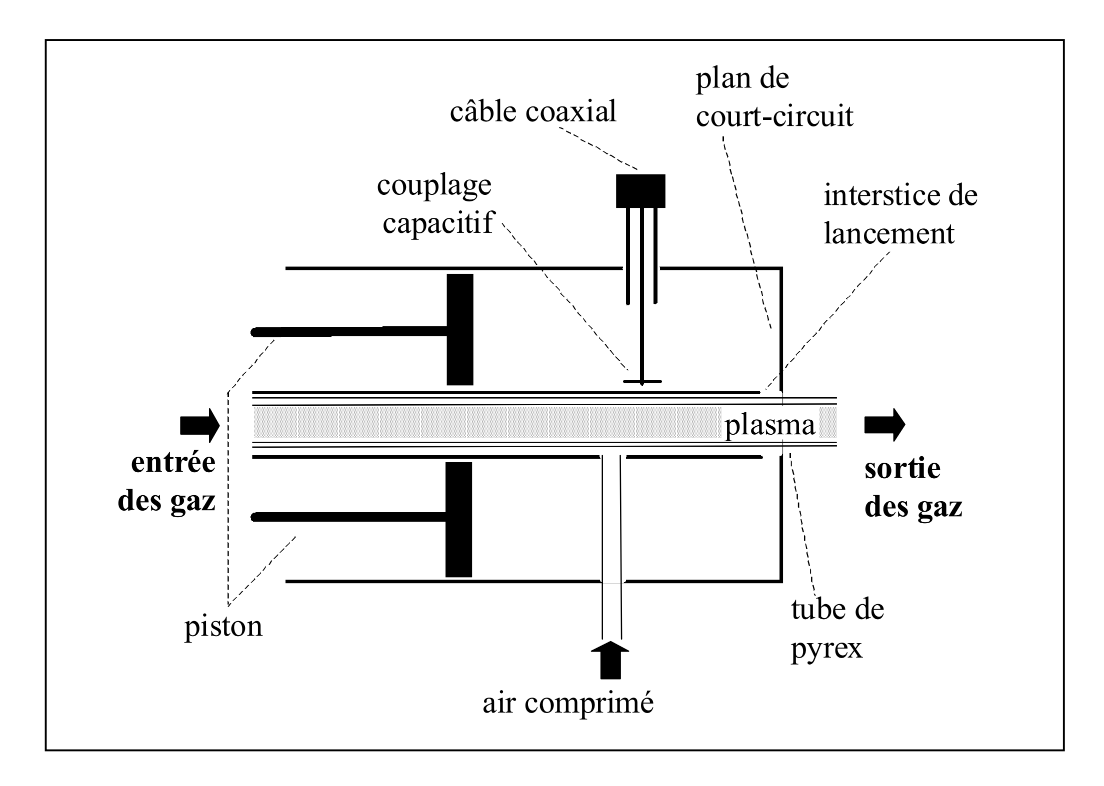



*Fig.II.1 – Schéma du surfatron.*

L'applicateur de champ est formé de deux tubes métalliques coaxiaux. Une antenne micro-onde pénètre, perpendiculairement aux cylindres, entre les deux tubes. Cette zone est fermée aux extrémités par deux disques troués en leur centre, le premier tout simple est le plan de court-circuit et le second est un piston.

Le tube interne est plus court que le tube externe de façon à laisser un espace entre lui et le plan de court-circuit. Cet espace ayant la forme d'un anneau, se nomme interstice de lancement. C'est par lui que s'écoule le flux de puissance électromagnétique, créant le champ électrique HF qui sera maximal à la surface interne du tube de décharge [Moi80]. La zone de plasma qui est entourée par l'interstice de lancement est appelée gap.

Cette zone entoure coaxialement le tube à décharge. Ce dernier permet au champ d'agir sur le gaz qu'il contient, grâce aux propriétés diélectriques du quartz. C'est son interface avec le plasma qui constitue le guide d'onde. L'onde de surface va donc suivre la surface interne du tube et se propager en avant du surfatron. Notre décharge étant en flux, les espèces activées au niveau du gap vont avancer dans le tube et continuent à être influencées par l'onde de surface qui entretient l'état de plasma.

Dans le cas particulier où le rapport de la fréquence de collision électron-neutre ($\nu_c$) pour le transfert de la quantité de mouvement sur la fréquence angulaire de l'onde ($\omega$) est petit devant 1, la colonne de plasma va prendre fin pour une valeur minimale de la densité électronique :

$$n_{em} = \omega^2 \varepsilon_o \frac{m_e}{e^2} (1+\varepsilon_w) = 1{,}2.10^{10}\ f_o^{\ 2}\ (1+\varepsilon_w)\quad (m^{-3})\quad [Moi87] \qquad eq.II.1$$

où $\varepsilon_w$ est la permittivité relative du tube de décharge, et $f_o$ la fréquence de l'onde en MHz.

Dans notre cas, $f_o$ = 2,45 GHz et $\varepsilon_w$ = 3,8, nous pouvons donc estimer cette densité minimale à $n_{em} = 3{,}5.10^{17}\ m^{-3}$.

La condition $\nu_c/\omega < 1$ dépend du gaz et de la pression. Nous allons donc exprimer $\nu_c$ :

$$\nu_c = n\,\sigma\, v_e = \frac{p}{kT}\,\sigma \sqrt{\frac{2\varepsilon_e}{m_e}} \qquad eq.II.2$$

où n est la densité d'espèces, $\sigma$ la section efficace de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement, $v_e$ la vitesse de l'électron, p la pression, k la constante de Boltzman, T la température des neutres et $\varepsilon_e$ et $m_e$ l'énergie et la masse de l'électron.

| | | Ar | $H_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 eV | $p_1$ | $2{,}39.10^7$ | $4{,}05.10^8$ | $1{,}62.10^8$ | $2{,}29.10^8$ | $1{,}23.10^{11}$ |
| | $p_2$ | $2{,}06.10^8$ | $3{,}48.10^9$ | $1{,}40.10^9$ | $1{,}97.10^9$ | $1{,}06.10^{12}$ |
| 1 eV | $p_1$ | $1{,}67.10^8$ | $2{,}12.10^9$ | $9{,}03.10^8$ | $1{,}22.10^9$ | $3{,}66.10^9$ |
| | $p_2$ | $1{,}44.10^9$ | $1{,}83.10^{10}$ | $7{,}77.10^9$ | $1{,}05.10^{10}$ | $3{,}15.10^{10}$ |
| 10 eV | $p_1$ | $5{,}40.10^9$ | $1{,}93.10^9$ | $3{,}05.10^9$ | $3{,}82.10^9$ | $2{,}50.10^9$ |
| | $p_2$ | $4{,}65.10^{10}$ | $1{,}66.10^{10}$ | $2{,}62.10^{10}$ | $3{,}29.10^{10}$ | $2{,}15.10^{10}$ |

$p_1$ = 0,85 mbar et $p_2$ = 7,34 mbar

*Tab.II.1 - Fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement en $s^{-1}$ pour différents gaz et différentes énergies d'électrons monocinétiques.*

A partir de *l'équation II.2* et des sections efficaces calculées par Hayashi [Hay,Ben97], nous obtenons la valeur de la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement pour les deux pressions de travail ($p_1$ = 0,85 mbar et $p_2$ = 7,34 mbar) que nous retrouverons au cours de cette étude (*Tab.II.1*).

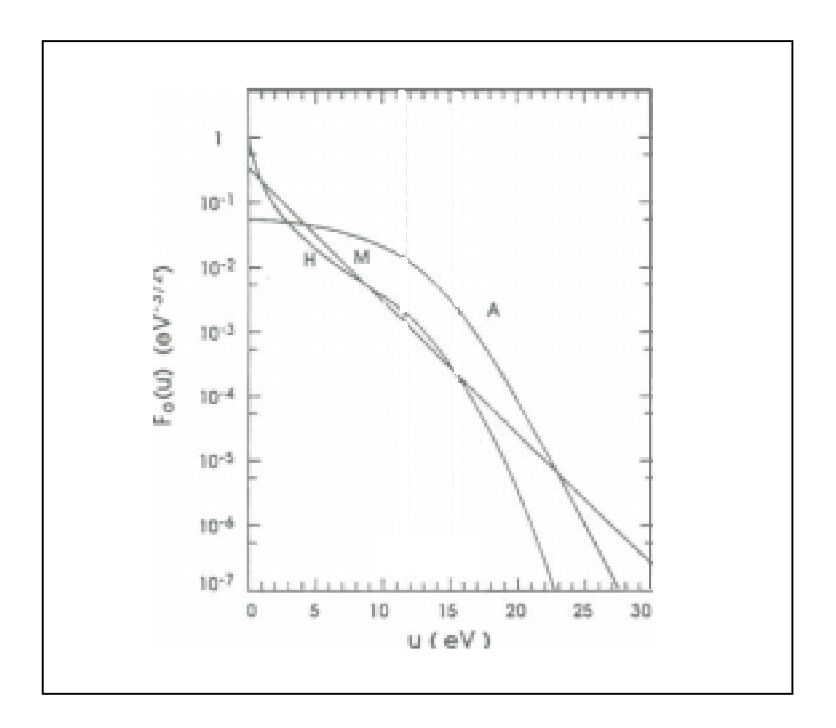



*Fig.II.2 – Fonction de distribution en énergie des électrons pour un plasma d'argon dans un long tube cylindrique de rayon R, calculée d'après un modèle auto-cohérent (pR = 0,15 torr.cm) [Moi99]. La courbe M correspond à une FDEE maxwellienne (collisions électron-électron dominantes) alors que les courbes A et H (collisions électron-neutre dominantes) respectivement aux cas limites $\nu_c/\omega >> 1$ et $\nu_c/\omega << 1$.*

Les différents types de fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) possibles dans les décharges HF sont présentés sur la *figure II.2*. A partir du *tableau II.1*, nous allons maintenant calculer les fréquences de collisions électron-neutre dans le cas des FDEE A et H. Nous noterons, dans le *tableau II.2*, les valeurs maximales du rapport $\nu_c/\omega$ pour 0,1, 1 et 10 eV. Celles-ci sont inférieures à un dans la majorité des cas traités justifiant le profil H de la FDEE. La teneur en humidité des gaz risque par contre de modifier la valeur de la densité minimale qui sera en réalité plus élevée que celle estimée par *l'équation II.1*. Effectivement, dans le cas du plasma d'eau, le rapport $\nu_c/\omega$ est supérieur à 1 en ce qui concerne les électrons de faibles énergies qui sont majoritaires dans la population électronique.

| | | Ar | $H_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $H_2O$ | FDEE max. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 eV | $p_1$ | $5,01.10^{-4}$ | $8,82.10^{-3}$ | $3,53.10^{-3}$ | $5,01.10^{-3}$ | **2,68** | H |
| | $p_2$ | $4,50.10^{-3}$ | $7,42.10^{-2}$ | $3,05.10^{-2}$ | $4,30.10^{-2}$ | **23,1** | |
| 1 eV | $p_1$ | $3,24.10^{-4}$ | $4,14.10^{-3}$ | $1,76.10^{-3}$ | $2,38.10^{-3}$ | $7,14.10^{-3}$ | H |
| | $p_2$ | $2,80.10^{-3}$ | $3,56.10^{-2}$ | $1,51.10^{-2}$ | $2,04.10^{-2}$ | $6,12.10^{-2}$ | |
| 10 eV | $p_1$ | $7,02.10^{-5}$ | $2,50.10^{-5}$ | $3,96.10^{-5}$ | $4,96.10^{-5}$ | $3,24.10^{-4}$ | A |
| | $p_2$ | $6,04.10^{-4}$ | $2,16.10^{-4}$ | $3,40.10^{-4}$ | $4,28.10^{-4}$ | $2,80.10^{-4}$ | |

$p_1$ = 0,85 mbar et $p_2$ = 7,34 mbar

*Tab.II.2 - $\nu_c/\omega$ pour différents gaz.*

Des mesures effectuées sur ce type de plasma ont permis d'obtenir la densité électronique au long de la luminescence (par sonde de Langmuir [Dur89], avec une cavité résonnante [Cha92], par SEO à partir de l'effet Stark [Luq01]…). La densité électronique n'ayant pas été mesurée au cours de cette étude, nous utiliserons des diagnostics ne faisant pas intervenir celle-ci. Deux zones de la colonne de plasma vont se démarquer : le gap et l'extrême bout de la luminescence. Le gap est le lieu de plus forte densité électronique, l'excitation des espèces neutres y est maximale. En bout de colonne, la densité électronique est minimale et ne dépend que de la fréquence de l'onde et non de la nature du plasma.

# 2$^{ième}$ PARTIE

# Présentation des diagnostics utilisés

# Chapitre III - Les moyens d'analyse des gaz réactifs

## III.1 – Spectroscopie d'émission optique (SEO) et actinométrie

La propriété la plus accessible d'un plasma est sa capacité à émettre de la lumière, d'où l'intérêt d'équiper tout appareillage plasma d'un moyen de détection optique. Dans la gamme du visible, notre œil va déjà pouvoir associer certaines couleurs à la nature du gaz. Ce sont les espèces excitées créées dans la décharge qui, en retombant sur des niveaux d'énergie inférieurs, vont émettre des photons. La SEO permettra de détecter toutes ces transitions. Nous pourrons alors suivre la densité des espèces excitées émettrices à partir de l'intensité des raies spectrales obtenues par SEO. Effectivement, l'intensité d'une raie est proportionnelle à la densité de l'état émetteur. Le facteur de proportionnalité prendra en compte la probabilité d'émission radiative à partir de l'espèce et la réponse du système optique.

Notre étude va nécessiter la connaissance des densités des atomes créés dans le plasma. Il faudra donc mettre en place des méthodes permettant d'évaluer les densités totales d'atomes à partir de la simple mesure de la densité d'un de ces états excités. Le diagnostic le plus utilisé en SEO dans ce cas, se nomme l'actinométrie [Ric96]. Celle-ci évalue la densité d'un atome (A), à partir de l'intensité d'une raie émise par l'un de ses états excités ($A^*$). La densité est mesurée de manière relative par rapport à un référentiel qui est un gaz rare ajouté en concentration voisine du pour-cent, afin de ne pas influencer la réactivité du plasma. Le gaz le plus souvent utilisé est l'argon, remarquable pour sa neutralité chimique. Les raies spectrales étudiées doivent être scrupuleusement choisies afin de satisfaire plusieurs conditions :

- les états émetteurs doivent être peuplés essentiellement par collision électronique directe à partir des états fondamentaux,
- les niveaux énergétiques des états émetteurs doivent être proches et les formes des sections efficaces d'excitations semblables, afin que celles-ci soient causées par des électrons de même énergie,
- les niveaux émetteurs doivent se dépeupler essentiellement par désexcitation radiative spontanée.

Les réactions mises en jeu sont alors les suivantes :

$$e + A \rightarrow e + A^{*} \rightsquigarrow A^{**} + h\nu_1 \quad \text{avec} \quad I_{A^*}(\lambda_1) \propto [A^{*}] \qquad \textit{eq.III.1}$$

$$e + Ar \rightarrow e + Ar^{*} \rightsquigarrow Ar^{**} + h\nu_2 \quad \text{avec} \quad I_{Ar^*}(\lambda_2) \propto [Ar^{*}] \qquad \textit{eq.III.2}$$

avec $I_i(\lambda)$ l'intensité de la raie émise par l'espèce i à la longueur d'onde $\lambda$, [i] la densité de l'espèce i, et respectivement $^{*}$ et $^{**}$ pour les niveaux supérieur et inférieur de la radiation.

En cinétique quasi-stationnaire, ce qui est le cas de nos décharges en flux, la vitesse de réaction est considérée comme nulle ($d[A^{*}]/dt = 0$). Le gain en espèces excitées $A^{*}$ est égal à $n_e[A]k_A$, et la perte à $[A^{*}]\nu^{A}$, où $n_e$ représente la densité électronique et, $k_A$ et $\nu^{A}$, respectivement le taux d'excitation électronique et la fréquence de perte de l'atome A. Les densités des espèces excitées peuvent être déduites de cette condition de stationnarité :

$$d[A^{*}]/dt = n_e[A]k_A - [A^{*}]\nu^{A} = 0 \Rightarrow [A^{*}] = n_e \frac{[A]\,k_A}{\nu^{A}}, \qquad \textit{eq.III.3}$$

de même pour l'argon :

$$[Ar^{*}] = n_e \frac{[Ar]\,k_{Ar}}{\nu^{Ar}}. \qquad \textit{eq.III.4}$$

Les trois conditions énumérées précédemment, permettront de considérer les rapports des taux d'excitation et des fréquences de perte constants lorsque les paramètres du plasma varient. Nous obtenons ainsi la proportionnalité entre les rapports suivants :

$$\frac{I_A(\lambda_1)}{I_{Ar}(\lambda_2)} \propto \frac{[A^*]}{[Ar^*]} \propto \frac{[A]}{[Ar]}. \qquad eq.III.5$$

La densité des atomes d'argon étant connue dans le mélange gazeux, la densité recherchée des atomes A, est proportionnelle au rapport des intensités des raies émises aux longueurs d'onde $\lambda_1$ et $\lambda_2$. Nous pourrons alors suivre le comportement de cette densité relative en fonction des paramètres expérimentaux en s'affranchissant du calcul de la densité électronique.

Ce diagnostic a déjà été utilisé et amélioré dans de multiples travaux sur les atomes d'oxygène [Pag95], d'azote [Tho99], et d'hydrogène [Wou99]. Nous utilisons dans cette étude des mélanges où l'argon est souvent dominant. Aussi, nous devrons reprendre l'ensemble des schémas cinétiques lors de l'interprétation des résultats de SEO dans les plasmas contenant de l'hydrogène moléculaire ou de l'eau.

## III.2 – Titrage chimiluminescent

L'évaluation des densités d'oxygène et d'azote atomique en post-décharge peut s'effectuer à partir d'un titrage chimiluminescent par l'oxyde d'azote [Gai00,Ric99]. Le gaz titrant NO ou Ar-NO est introduit dans le réacteur afin de créer des réactions avec la post-décharge. Ceci va entraîner des changements de luminescence dans le réacteur qui seront suivis par SEO. Le titrage de l'azote atomique peut être assimilé à un titrage chimique en solution, avec l'ajout progressif d'un élément titrant et la détermination du point d'équivalence, où comme son nom l'indique la quantité de titrant ajouté est équivalente à la quantité recherchée. Quant à l'évaluation de la densité d'oxygène atomique, elle nécessite deux phases :

- ✓ un titrage préalable d'azote atomique dans un mélange Ar-$N_2$,
- ✓ et, enfin l'obtention de la densité d'oxygène atomique.

Nous présenterons dans la suite ces deux phases.

### III.2.a – Première phase – Dosage de l'azote atomique

Un système optique vise la zone de post-décharge, afin d'utiliser la SEO. En l'occurrence, ici, le lieu qui nous intéresse est le réacteur de notre appareillage, qui est une post-décharge très éloignée du plasma. Il faudra tenir compte de la faiblesse des émissions.
Durant ce titrage, nous allons observer trois émissions :

$$N_2(B^3\Pi_g,11) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+,7) + h\nu(580\ \text{nm}) \qquad \textit{rct.III.1}$$

$$NO(B^2\Pi,0) \rightarrow NO(X^2\Pi,8) + h\nu(NO_\beta,\ 320\ \text{nm}) \qquad \textit{rct.III.2}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu(520\ \text{nm}) \qquad \textit{rct.III.3}$$

III.2.a.1 – L'émission de l'azote moléculaire

Les réactions à trois corps sont prépondérantes dans ces post-décharges. Ici la recombinaison des atomes d'azote va dominer la cinétique, et créer des molécules d'azote excitées (*rct.III.4*) dont la molécule $N_2(B^3\Pi_g,11)$ responsable de la *réaction III.1*. Nous allons donc avoir les trois mécanismes suivants :

$$N + N + M \rightarrow N_2^* + M,\ \text{avec } M = N_2 \text{ ou Ar} \qquad \textit{rct.III.4}$$

$$N_2(B^3\Pi_g,11) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+,7) + h\nu(580\ \text{nm}) \qquad (\textit{rct.III.1})$$

$$N_2(B^3\Pi_g,11) + M \rightarrow \text{produits} \qquad \textit{rct.III.5}$$

Nous pourrons exprimer la densité de l'état $N_2(B^3\Pi_g,11)$ (que nous nommerons $N_2(B)$) grâce aux *réactions précédentes III.1, 4 et 5*. Et ainsi, mettre en évidence la relation entre l'émission de la *réaction III.1* et la densité d'azote atomique contenu dans la post-décharge.

$$\frac{d[N_2(B)]}{dt} = [N]^2[M]k_4 - [N_2(B)]\nu_1 - [N_2(B)][M]k_5 = 0 \qquad \textit{eq.III.6}$$

$$\Rightarrow \quad I_{N_2}(580\,\text{nm}) \propto [N_2(B)] = \frac{[N]^2[M]k_4}{\nu_1 + [M]k_5}. \qquad \textit{eq.III.7}$$

où $k_i$ et $\nu_i$ sont respectivement la constante de réaction et la fréquence de la réaction i.

III.2.a.2 – L'émission de l'oxyde d'azote

L'ajout de débits croissants d'oxyde d'azote lors du titrage va consommer l'azote atomique. Les réactions suivantes sont alors, principalement responsables de l'émission causée par la *réaction III.2*, et c'est cette fois la densité d'oxyde d'azote excité $NO(B^2\Pi,0)$ (que nous nommerons NO(B)) qui nous intéresse. De visu, nous pourrons voir dans la post-décharge, une luminescence violacée témoin de la désexcitation des oxydes d'azote excités vers l'état fondamental $NO(X^2\Pi,8)$ (nommé ici NO(X)).

$$N + NO \rightarrow N_2 + O \qquad \textit{rct.III.6}$$
$$N + O + M \rightarrow NO(B) + M \qquad \textit{rct.III.7}$$
$$NO(B) \rightarrow NO(X) + h\nu(NO_\beta, 320\ nm) \qquad (\textit{rct.III.2})$$
$$NO(B) + M \rightarrow \text{produits.} \qquad \textit{rct.III.8}$$

Nous obtiendrons de la même façon que dans le cas de l'azote, une relation entre l'émission de la *réaction III.2* et la densité d'azote atomique (*eq.III.9*).

$$\frac{d[NO(B)]}{dt} = [N][O][M]k_7 - [NO(B)]\nu_2 - [NO(B)][M]k_8 = 0 \qquad \textit{eq.III.8}$$

$$\Rightarrow \quad I_{NO_\beta}(320\,nm) \propto [NO(B)] = \frac{[N][O][M]k_7}{\nu_2 + [M]k_8} \qquad \textit{eq.III.9}$$

III.2.a.3 – L'émission de dioxyde d'azote

Au point d'équivalence E, la densité d'oxyde d'azote ajouté est égale à la densité d'azote atomique consommé et à la densité d'oxygène atomique créé. D'après les *équations III.7 et III.9*, l'extinction de ces deux émissions (*réactions III.1 et III.2*) est observée lorsque le débit d'oxyde d'azote est égal au débit d'azote atomique amené jusqu'à la post-décharge. A ce moment, nous allons observer l'apparition du continuum associé à la *réaction III.3*, qui produit une luminescence verdâtre. L'extinction n'est pas nette et l'émission du dioxyde

d'azote commence avant l'arrêt de celles de l'oxyde d'azote et de l'azote moléculaire (*Fig.III.1*). Nous pourrons donc prendre comme point équivalent E :

- soit l'intersection des évolutions des intensités $I_{NO_\beta}$ (*rct.III.2*) et $I_{NO_2*}$ (*rct.III.3*) en fonction du débit d'oxyde d'azote (*eq.III.9*),
- soit l'intersection des évolutions de la racine de l'intensité $\sqrt{I_{N_2}(580nm)}$ (*rct.III.1*) et l'intensité $I_{NO_2*}$ (*rct.III.3*) en fonction du débit d'oxyde d'azote (*eq.III.7*).

Nous aurons donc enfin évalué la densité d'azote atomique dans ce mélange.

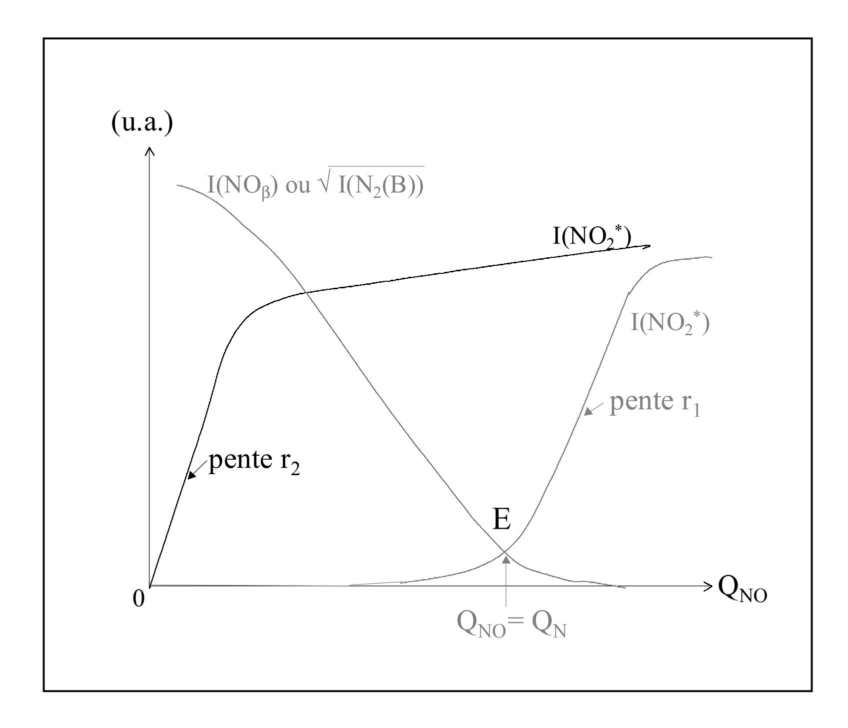



*Fig.III.1 – Emissions suivies en fonction du débit de NO ajouté à la post-décharge pendant le titrage chimiluminescent, courbe grisée pour la première phase et noire pour la deuxième.*

Mais continuons à nous intéresser à l'émission du dioxyde d'azote. L'intensité de l'émission va croître linéairement avec le débit de NO jusqu'à arriver à un palier de saturation. Le dioxyde d'azote excité subit essentiellement les réactions suivantes :

$$NO + O + M \rightarrow NO_2^* + M, \qquad \textit{rct.III.9}$$

$$NO_2^* + M \rightarrow NO_2 + M, \qquad \textit{rct.III.10}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu(520\ nm). \qquad (\textit{rct.III.3})$$

Nous exprimerons, cette fois-ci, la relation entre l'émission de dioxyde d'azote et la densité d'azote atomique (*eq.III.12*) :

$$\frac{d[NO_2*]}{dt} = [NO][O][M]k_9 - [NO_2*]\nu_3 - [NO_2*][M]k_{10} = 0, \qquad eq.III.10$$

$$\Rightarrow \quad I_{NO_2*}(520nm) \propto [NO_2*] = \frac{[NO][O][M]k_9}{[M]k_{10} + \nu_3} = [NO][O]\frac{k_9}{k_{10}}, \qquad eq.III.11$$

avec $\nu_3 = 2{,}5.10^4$ s$^{-1}$, $k_{10}(M = N_2) = 6.10^{-11}$ cm$^3$s$^{-1}$, $k_{10}(M = Ar) = 3{,}9.10^{-11}$ cm$^3$s$^{-1}$ [Cze96], la pression est égale à 0,8 mbar minimum donc $[M] \geq 10^{16}$ cm$^{-3}$ et $[M]k_{10} >> \nu_3$, d'où la simplification de *l'équation III.11*.

Une fois le point d'équivalence passé [O] = [N] donc :

$$\Rightarrow \quad I_{NO_2*}(520nm) \propto [NO_2*] = [NO][N]\frac{k_9}{k_{10}}. \qquad eq.III.12$$

**III.2.b – Deuxième phase – Dosage de l'oxygène atomique**

Nous nous intéressons maintenant à une décharge Ar-$O_2$, créant une post-décharge contenant des atomes d'oxygène. Sans azote, il n'y aura plus d'émission $NO_\beta$ mais nous observerons l'émission de $NO_2^*$ par ajout de NO et retrouverons ainsi *l'équation III.11*. Les pentes $r_1$ et $r_2$ (*fig.III.1*) sur les parties ascendantes des émissions de $NO_2^*$ dans les deux phases respectives vont permettre de comparer les créations d'atomes d'azote et d'oxygène :

- $1^{ière}$ phase : $I_{NO_2*}(520\,nm) \propto [N]_1 \frac{k_9}{k_{10}}[NO] = r_1 \times [NO]$ *eq.III.13*

- $2^{ième}$ phase : $I_{NO_2*}(520\,nm) \propto [O]_2 \frac{k_9}{k_{10}}[NO] = r_2 \times [NO]$ *eq.III.14*

ce qui donne $$\frac{[N]_1}{[O]_2} = \frac{r_1}{r_2} \qquad eq.III.15$$

Nous observons dans l'*équation III.15*, la nécessité des deux phases de titrage. Le premier titrage préalable de l'azote atomique dans un mélange Ar-$N_2$ va servir de référentiel. Deux émissions sont indispensables pour le mener à bien :

- $I_{N_2}(580\,nm)$ ou $I_{NO_\beta}(320\,nm)$,
- et $I_{NO_2^*}(520\,nm)$.

Dans la deuxième phase, qui est le titrage de l'oxygène atomique dans le mélange gazeux étudié, nous n'observerons qu'une seule émission : $I_{NO_2^*}(520\,nm)$. La comparaison des évolutions de cette émission dans les deux étapes, nous permettra d'obtenir la densité d'oxygène atomique.

## III.3 – Sonde catalytique

Des sondes catalytiques développées par M. Mozetič [Moz98] vont aussi être utilisées dans la post-décharge où elles permettront d'obtenir la densité absolue d'atome.

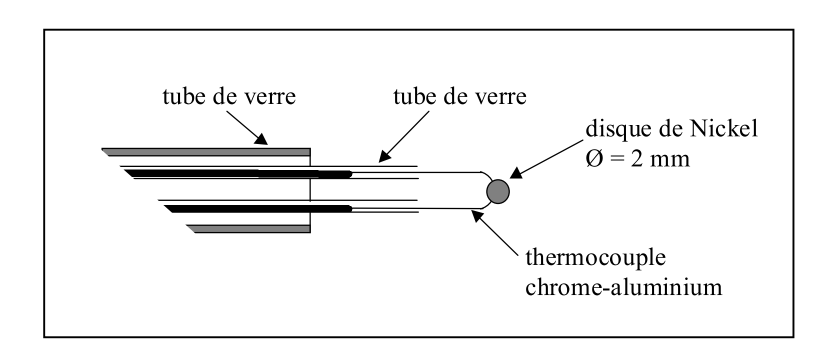



*Fig.III.2 – Sonde catalytique fabriquée par M.Mozetič.*

Un disque de nickel relié à un thermocouple chrome-aluminium permet d'estimer le chauffage résultant de la recombinaison des atomes sur la surface du disque. Celui-ci, placé dans le réacteur chauffe au contact des atomes se recombinant et refroidit par radiation dans le gaz, et conduction dans les fils du thermocouple. Le thermocouple va donc permettre de suivre l'évolution de la température de la surface. La courbe obtenue lors d'une expérience prend alors l'allure représentée sur la *figure III.3*.

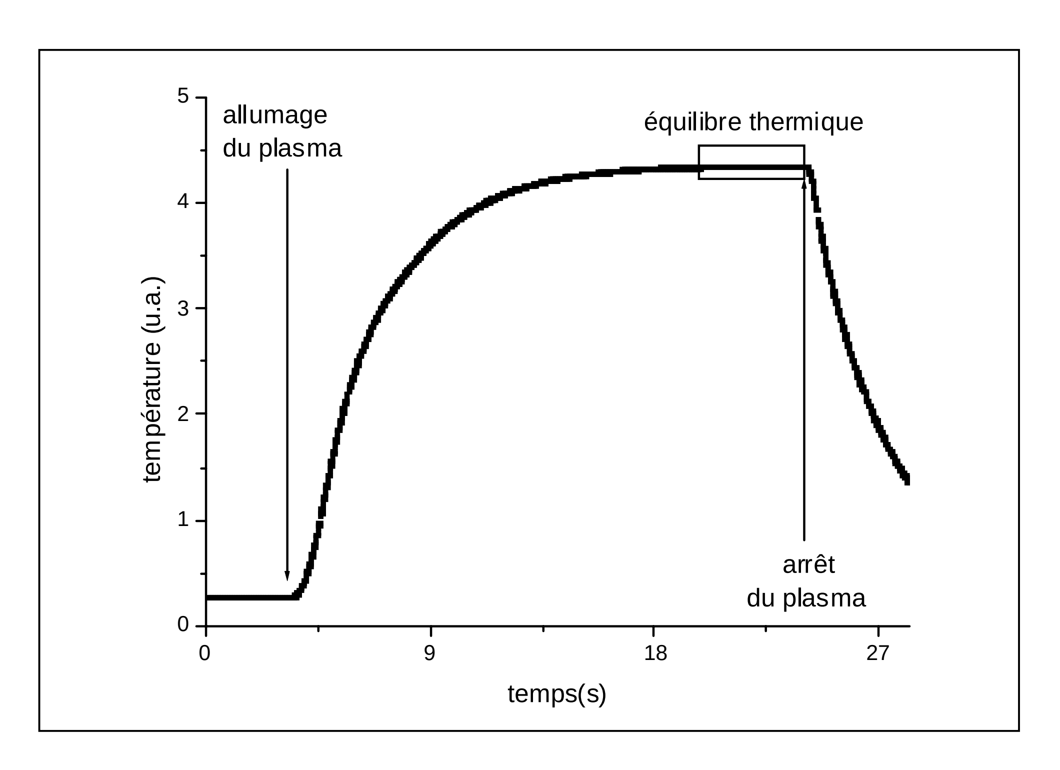



*Fig.III.3 – Réponse de la sonde catalytique en fonction du temps*

Par un bilan énergétique, nous estimons la densité d'atomes présents au lieu où se trouve la sonde. L'échauffement de la surface caractérisé par la puissance Pc et le refroidissement du disque par Pr sont respectivement donnés par les équations suivantes :

$$Pc = j\gamma W \pi r^2, \text{ avec } j = n\frac{\langle v \rangle}{4} \text{ où } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \qquad \textit{eq.III.16}$$

$$Pr = M c_p \left(\frac{d\theta}{dt}\right), \qquad \textit{eq.III.17}$$

où j est le flux d'atomes arrivant sur le disque, n la densité atomique, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne des atomes, k la constante de Boltzmann = $1{,}38.10^{-23}$J/K, T la température ambiante, m la masse de l'atome, $\gamma$ le taux de recombinaison sur la surface de nickel, W l'énergie de dissociation de la molécule diatomique étudiée, r et M le rayon et la masse du disque, $c_p$ la capacité calorifique du nickel et $\theta$ la température de la surface du disque.

Considérant les puissances d'échauffement (*eq.III.16*) et de refroidissement (*eq.III.17*) égales (Pc = Pr), nous obtenons alors la densité d'atomes en fonction de la variation de la température :

$$\Rightarrow \quad n = \frac{4 M c_p \left( \frac{d\theta}{dt} \right)}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\, \gamma W \pi r^2} \qquad \textit{eq.III.18}$$

La variation de température en fonction du temps, dθ/dt, doit être prise suivant la pente ascendante de la courbe ou dès l'arrêt du plasma.

La sonde va préalablement subir une "activation". C'est-à-dire que le disque de nickel est placé dans un flux de post-décharge intermittent, jusqu'à ce que le signal présenté sur la *figure III.3* devienne reproductible. A partir de ce moment, les mesures pourrons débuter.

Ces sondes peuvent être utilisées pour mesurer des densités absolues d'atome tel que H [Moz98] ou O [Gai00] dans des post-décharges de mélange binaire contenant de l'argon. L'argon, étant un gaz atomique neutre, n'est pas censé interagir avec la surface de nickel. De plus nous supposons qu'il n'y a plus de particule excitées, dans une post-décharge éloignée du plasma, pouvant influencer la température de la surface du disque.

## III.4 – Hygrométrie

Ce sont les météorologues qui les premiers ont besoin de mesurer la quantité d'eau contenue dans un gaz, en l'occurrence l'air. Ils utilisent différents appareils de mesure et introduisent la notion d'humidité relative qu'ils définissent selon leur besoin. Pour notre étude, nous utiliserons un hygromètre à miroir. Nos conditions de travail sont particulières puisque nous travaillons à pression réduite et dans différents mélanges gazeux. Je parlerai ici plutôt de taux d'humidité défini d'après les besoins de l'étude cinétique des mélanges gazeux.

### III.4.a – L'hygromètre à miroir et le point de rosée

L'hygromètre à miroir (ou à condensation) mesure le point de rosée du système gazeux étudié. Le point de rosée $T_r$ est la température à laquelle il faut refroidir, à pression constante, une masse d'air humide pour atteindre la saturation. A cette température, la

pression partielle d'eau $p_v$ est égale à la pression de vapeur saturante $p_{sat}$. La pression de vapeur saturante est la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle de la vapeur d'eau à une température donnée (ici température ambiante $T_a$). Au-delà, une partie de cette vapeur se condense. Des abaques permettent d'avoir la pression de vapeur saturante correspondant à la température de rosée mesurée.
Le flux de gaz est amené au contact d'un miroir horizontal dont on mesure la température. Un faisceau lumineux incident à celui-ci ne devrait plus être réfléchi lorsque qu'il y a condensation à sa surface. Un processus alternatif et itératif de chauffage-refroidissement va alors permettre de déterminer le point de rosée au moment précis où la condensation se produit.

### III.4.b – L'humidité relative

L'humidité relative, couramment utilisée par les météorologues, s'exprime en pourcentage par la relation suivante :

$$HR\% = 100 \times \frac{p_v}{p_{sat}(T_a)} = 100 \times \frac{p_{sat}(T_r)}{p_{sat}(T_a)} \qquad eq.III.19$$

Les abaques vont nous permettre d'évaluer les pressions de vapeur saturante $p_{sat}(T_a)$ à la température ambiante et $p_{sat}(T_r)$ à la température de rosée. Cette dernière ne représente rien d'autre que la pression partielle de vapeur d'eau $p_v$ de l'air. L'humidité relative exprime à quel pourcentage on se trouve de la saturation.

### III.4.c – Le taux d'humidité

Dans ce travail, on recherche la valeur de la quantité de vapeur d'eau pour l'utiliser ultérieurement dans des calculs cinétiques. Ayant $p_v = p_{sat}(T_r)$ et mesurant la pression totale P du système gazeux au lieu de mesure d'hygrométrie, nous définirons le taux d'humidité ainsi :

$$y = \frac{p_v}{P} = \frac{p_{sat}(T_r)}{P} \qquad eq.III.20$$

Cette valeur représente la fraction d’eau dans le gaz puisqu’elle correspond au rapport de la densité d’eau sur la densité totale du gaz.

# Chapitre IV – Les moyens de caractérisation des traitements

## IV.1 – Pour la préparation des surfaces métalliques à l'adhésion

Les surfaces métalliques étudiées ici vont devoir subir différents traitements avant de pouvoir tenir le collage ou la peinture. Tout d'abord, la surface devra être nettoyée des matières carbonées qui peuvent y être déposées. En effet, les métaux peuvent être huilés pour diverses raisons afin d'éviter leur oxydation durant leur stockage ou lors des découpes et mises en forme du matériau. Ces couches de matières graisseuses sont néfastes à l'adhésion. De plus, les métaux ont également dans leur état naturel une couche d'oxyde "natif" en superficie. Celle-ci est soit fragile et ne peut pas être un bon support à un enduit, soit très peu mouillable et empêche l'adhérence à celui-ci. Nous allons alors voir se dessiner la nécessité d'effectuer différentes étapes de traitement. La première consiste au nettoyage des surfaces. Afin d'observer la disparition des matières carbonées et la mise à nu des surfaces métalliques à la fin de cette étape, deux moyens tels la spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS) seront utilisées. Dans la seconde phase, c'est l'éventuel changement de la surface et plus particulièrement de la couche superficielle d'oxyde après traitement par plasma, qu'il va falloir analyser. L'efficacité de la préparation de surface à l'adhésion sera alors évaluée au cours d'un test mécanique de flexion trois points.

### IV.1.a – Spectroscopie infra-rouge (IR)

#### IV.1.a.1 – En absorption

L'analyse IR repose sur la propriété qu'un corps a à absorber de l'énergie par oscillation, vibration et rotation autour de ses liaisons moléculaires. C'est donc l'absorption de radiations infra-rouges correspondantes aux énergies quantifiées de ces mouvements qui va être mesurée.

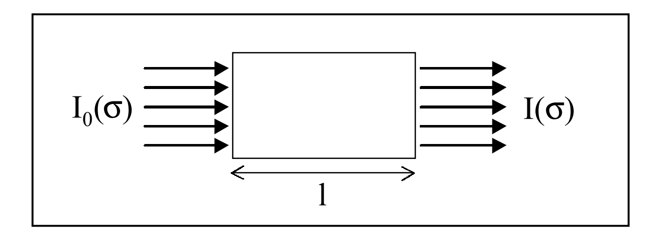



*Fig.IV.1 – Schéma de l'absorption IR.*

Le modèle simple d'IR est l'absorption infra-rouge (*fig.IV.1*). La comparaison de l'intensité initiale $I_0(\sigma)$ d'un faisceau infra-rouge et de son intensité $I(\sigma)$ après son passage à travers le corps étudié, permet d'obtenir la transmittance $T(\sigma)$ et l'absorbance $A(\sigma)$ du corps pour un nombre d'onde $\sigma$ donné :

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)}, \qquad \textit{eq.IV.1}$$

$$A(\sigma) = \log\left(\frac{1}{T(\sigma)}\right) = \varepsilon(\sigma).l.c\,, \qquad \textit{eq.IV.2}$$

avec $\varepsilon$ le coefficient d'extinction moléculaire, l l'épaisseur traversée du corps étudié et c la concentration d'espèces absorbantes au nombre d'onde $\sigma$.

Le but est d'avoir un spectre complet, c'est à dire un balayage sur toutes les longueurs d'onde de l'infra-rouge (40 à 400 $cm^{-1}$ en ce qui concerne les molécules organiques). Deux montages permettent ceci : un monochromateur couplé à un appareillage mécanique de fentes ou un système de spectroscopie à transformée de Fourier. Ce dernier utilise un interféromètre de Michelson qui permet de répartir en franges spectrales l'intensité lumineuse. Le spectre final est obtenu par la transformée de Fourier de l'interférogramme (signal électrique détecté). Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport au dispositif mécanique de fentes. D'une part, le temps d'analyse sur toute la gamme spectrale est plus court et d'autre part, la résolution est meilleure. Les spectres obtenus donneront soit la transmittance, soit l'absorbance en fonction du nombre d'onde.

IV.1.a.2 – En réflexion

Le corps que nous voulons étudier dans ce travail est composé d'une plaque de métal sur laquelle est déposée une couche d'huile. Le faisceau IR va traverser l'huile, se réfléchir sur la surface métallique et retraverser l'huile (*Fig.IV.2*). Nous nommerons cette analyse FTIR de double absorption.

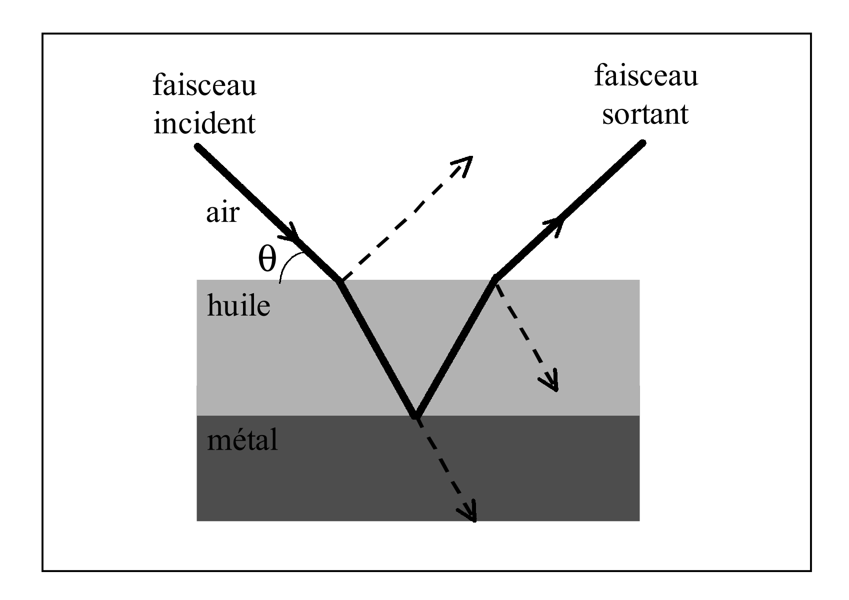



*Fig.IV.2 – Chemin optique suivi par le faisceau IR en spectroscopie de réflexion.*

Les réflexions à l'interface air-huile et la transmission dans le métal sont considérées nulles. Si l'indice optique de l'huile n et l'angle d'incidence θ sont connus, nous allons pouvoir à partir de *l'équation IV.2*, exprimer l'absorbance en fonction de l'épaisseur e de la couche d'huile :

$$A(\sigma, e) = \varepsilon(\sigma).c.2\frac{n.e}{\sin\theta} \qquad \textit{eq.IV.3}$$

Les couches minimales pouvant généralement être détectées en FTIR sont de l'ordre de quelques couches monoatomiques (< 5 Å).

IV.1.a.3 – Caractérisation du nettoyage

Il est intéressant d'étudier la variation de l'épaisseur de la couche d'huile à la surface du métal en fonction des traitements imposés. Malheureusement, la composition des huiles

déposées sur nos échantillons n'étant pas connue, il est impossible d'évaluer les concentrations de chacun des éléments absorbants qu'elles contiennent. De même, il est difficile d'obtenir le coefficient d'extinction correspondant à chaque longueur d'onde et les paramètres optiques qui les concernent. Nous ne pourrons donc pas travailler de manière quantitative. Toutefois, la réduction de la quantité d'espèces carbonées à la surface sera évaluée par la comparaison des spectres. Les huiles sont caractérisées par des pics correspondants à des fonctions chimiques contenant un carbone notamment les liaisons C-H facilement détectables autour de 2900 $cm^{-1}$.

### IV.1.b – Spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS)

Ce diagnostic, aussi connu sous le nom de spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (ESCA), mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis lorsque la surface étudiée subit un bombardement de rayons X dans le vide. Cette énergie est spécifique de la nature de l'élément bombardé, car elle équivaut à l'énergie du rayon X incident moins l'énergie qui lie l'électron à son atome. Les photoélectrons proviennent de tous les niveaux énergétiques possibles mais ceux qui sont sur la couche de valence auront leur énergie influencée par les liaisons chimiques entre atomes. L'énergie est alors aussi le témoin de l'environnement proche d'un atome. Il est effectivement intéressant dans notre travail de dissocier un métal de sa forme oxydée.

Le spectre représente le nombre des photoélectrons en fonction de l'énergie. Le carbone (1s) est détecté à 284,6 eV. A chaque pic du spectre est associé un facteur qui tient compte de la transmission de l'analyseur et du facteur de Scofield [Sco76]. Ce dernier a recensé une liste de facteurs permettant de relier l'aire d'un pic à la concentration relative de l'espèce concernée. Cette liste concerne tous les éléments et tous les pics émis par chaque élément. Ces mesures sont relatives au carbone dont le facteur du pic cité précédemment est égal à 1. Il suffit donc de multiplier l'aire du pic le plus visible d'un élément par le facteur correspondant pour en connaître sa concentration. Finalement, le taux de carbone mesuré nous renseignera sur le nettoyage de la surface.

**IV.1.c - Test mécanique de flexion trois points**

Une machine de flexion trois points (FLEX 3, TECHMETAL) va permettre d'effectuer des mesures d'adhérence suivant un test mis au point au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Lyon. Ce test est particulièrement sensible à l'adhésivité des phases interfaciales, caractéristiques des systèmes collés.

Le test mécanique consiste à exercer trois points d'appui sur des lames métalliques de taille 10×50×1 mm représentées schématiquement sur la *figure IV.4.1*. Les points B et C sont fixes, alors que le point A est mobile. Nous allons imposer à celui-ci, une vitesse constante de déplacement vers le bas. Un capteur placé sur le bras A mesure la force exercée pour effectuer ce déplacement. Relié à un ordinateur, il permet de tracer l'évolution de cette force en fonction du déplacement du point A. Nous pourrons alors visionner le comportement mécanique de l'échantillon métallique (*fig.IV.5*).

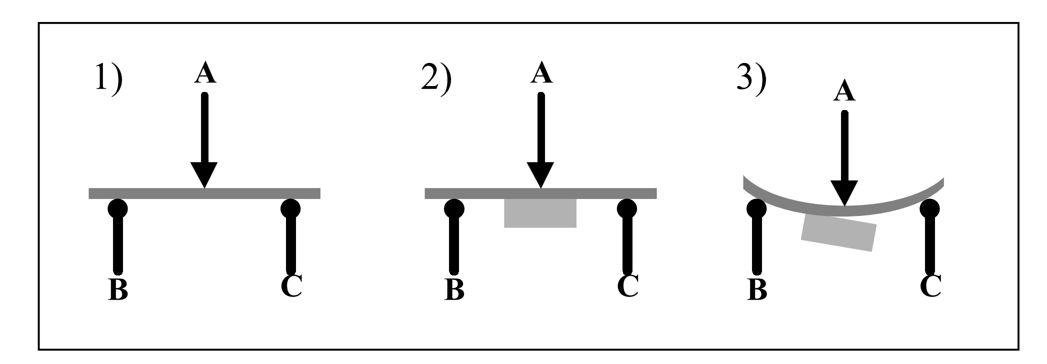



*Fig.IV.4 – Test mécanique de flexion trois points,*
*1) échantillon seul, 2) échantillon encollé, 3) échantillon décollé.*

Pour le test d'adhérence, nous allons effectuer le test mécanique pour un échantillon sur lequel est déposée une brique de colle époxy. L'échantillon métallique est encollé à l'aide d'un moule. Une fois la colle coulée dans le moule, le tout est mis à cuire pendant deux heures à 60°C et est laissé à reposer pendant plusieurs jours. L'échantillon final est placé colle vers le bas sur la machine de flexion comme indiqué sur la *figure IV.4.2*. Nous pouvons ainsi visualiser l'évolution du comportement mécanique du système échantillon + colle. Au moment où la brique se décolle du métal (*fig.IV.4.3*), la courbe est rompue et revient se

superposer à celle du comportement mécanique de l'échantillon non collé (*fig.IV.5*). C'est la valeur du déplacement au moment du décollage de la brique qui est caractéristique de l'adhésivité.

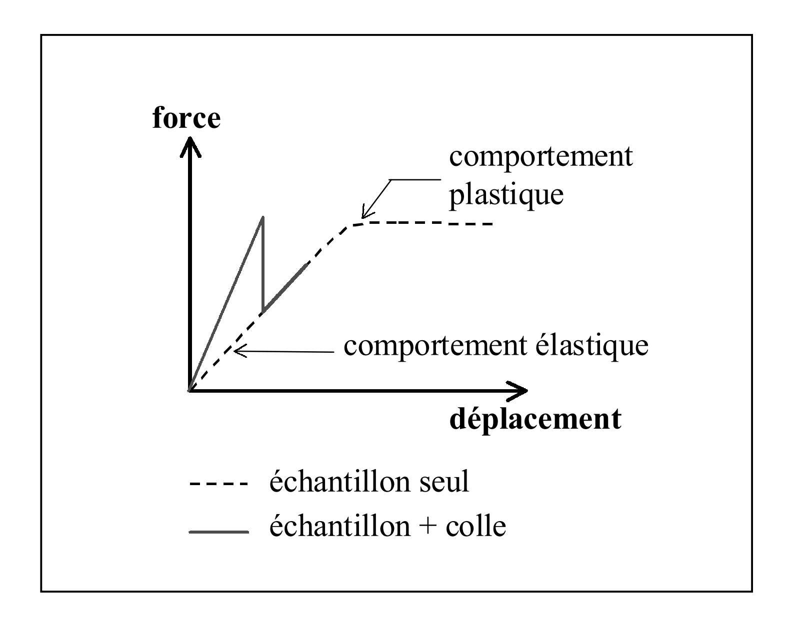



*Fig.IV.5 – Comportements mécaniques de la lame de métal et du système métal + colle*

**IV.2 – Pour la stérilisation**

La stérilisation consiste à détruire ou éliminer d'un milieu les micro-organismes bactériens, fongiques ou viraux qui s'y trouvent. Notre travail concerne essentiellement la stérilisation de bactéries.

Sa caractérisation est faite à partir d'une courbe de survie qui donne la densité des bactéries viables en fonction du temps de stérilisation. Cette densité en cfu/ml (colonie formant unité par millilitres) est obtenue par le dénombrement des colonies issues de la multiplication lors d'une mise en culture de chacune des bactéries initialement étalées sur gélose. Les conditions de mise en culture utilisées sont spécifiques au type de bactéries étudiées (anaérobies ou pas). Dans tous les cas, celles-ci seront mises en étuve à 37°C. Le bouillon à analyser subira des dilutions et centrifugations successives avant culture et comptage des colonies fait sur 100 µl du bouillon final étalés sur gélose WC. En remontant au volume initial avant dilutions et

centrifugations, la densité des bactéries viables sera donnée. Selon la norme, la stérilisation est atteinte pour une diminution de la densité des bactéries viables d'au moins six décades. Il est malgré tout souhaitable d'obtenir l'absence totale de corps bactérien après stérilisation.

# 3$^{ième}$ partie

## Etude des différents mélanges gazeux

## Création de l'hydrogène atomique

# Chapitre V – Observation du plasma par SEO

Les moyens d'analyse des gaz réactifs présentés dans le *chapitre III* montrent qu'une des propriétés facilement accessible du plasma est sa luminescence qui permet d'observer par SEO les espèces excitées. Les spectres obtenus à partir des plasmas étudiés lors de ces travaux vont être présentés dans ce chapitre. La nécessité de comparer certaines émissions va alors entraîner le besoin d'étalonner le montage optique du CPAT.

## V.1 –Etats excités des principales espèces étudiées

### V.1.a – L'atome d'argon

Les différents états électroniques de l'argon sont représentés sur la *figure V.1*, d'après la notation de Paschen. La configuration électronique de l'état fondamental de l'argon est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ et celui-ci sera nommé $Ar(^1S_0)$. Les états excités vont, par exemple, avoir pour configuration $3p^5(n+3)s$ ou $3p^5(n+2)p$ qui seront respectivement notées selon Paschen $ns_{2,5}$ ou $np_{1,10}$. Les quatre premiers états excités incluent deux états résonnants $Ar(4s,1s_2)$ et $Ar(4s,1s_4)$ plus habituellement cités en notation $\vec{L}.\vec{S}$ (Russel-Saunders) respectivement $^1P_1$ et $^3P_1$, et deux états métastables $Ar_m(4s,1s_3)$ et $Ar_m(4s,1s_5)$ nommés respectivement $Ar_m(^3P_0)$ et $Ar_m(^3P_2)$. Les émissions étudiées par SEO lors de ces travaux concernent généralement ces états 4s.

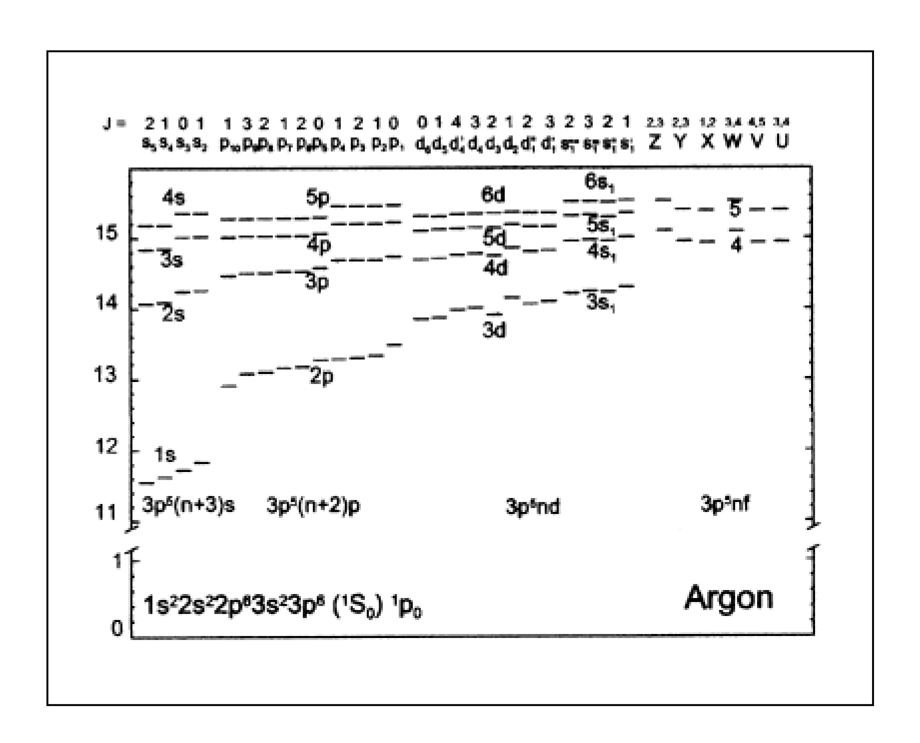



*Fig.V.1 – Diagramme des niveaux énergétiques de l'argon en eV [Chi99].*

### V.1.b – L'hydrogène atomique

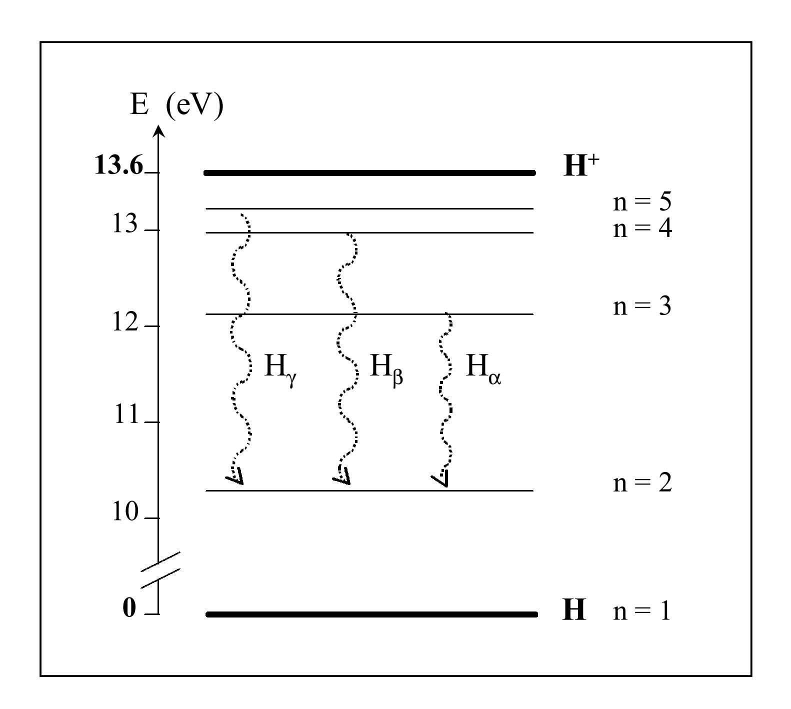



*Fig.V.2 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.*

Comme il est observé sur la *figure V.2*, le diagramme des états électroniques de l'hydrogène atomique est plus simple que celui de l'argon. Seuls les cinq premiers états excités

sont représentés ici. Les retombées radiatives sur le niveau n=2 sont les plus visibles en SEO. Il s'agit des raies de Balmer. Trois d'entre elles, $H_\alpha$, $H_\beta$ et $H_\gamma$ sont présentées sur la *figure V.2*. L'hydrogène atomique dans son état fondamental de configuration $1s^1$ sera nommé pour la suite H(1s).

### V.1.c – L'hydrogène moléculaire

Les courbes potentielles de la molécule d'hydrogène montrent que les différents états excités sont regroupés entre 11 et 17 eV (*fig.V.3*). Les transitions qui nous intéressent en SEO sont les retombées radiatives des états $d^3\Pi_u$ sur $a^3\Sigma_g^+$ et de $G^1\Sigma_g^+$ (équivalent à $H^1\Sigma_g^+$) sur $B^1\Sigma_u^+$. On notera que l'état $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ est métastable, le niveau fondamental étant $H_2(X^1\Sigma_g^+)$. Elles sont respectivement nommées bandes de Fulcher et bande (G-B), et sont émises autour des longueurs d'onde 620 nm et 463 nm.

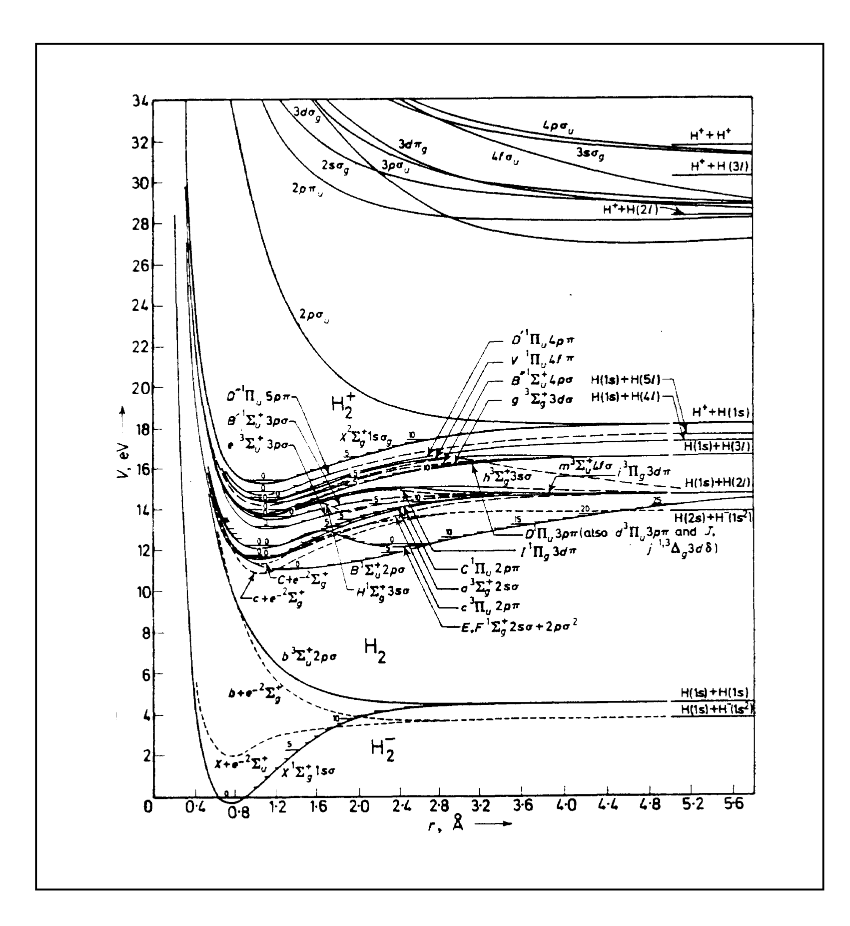



*Fig.V.3 – Diagramme des énergies potentielles de l'hydrogène moléculaire [Sha70].*

### V.1.d – Le monoxyde d'hydrogène

La dissociation de l'eau dans le plasma va donner l'atome d'hydrogène (*cf.V.1.b*) et la molécule de monoxyde d'hydrogène. Les transitions les plus remarquables sont celles partant de l'état excité $OH(A^2\Sigma^+)$ pour retomber sur le fondamental $OH(X^2\Pi)$ (*fig.V.4*) et émises autour de 307 nm.

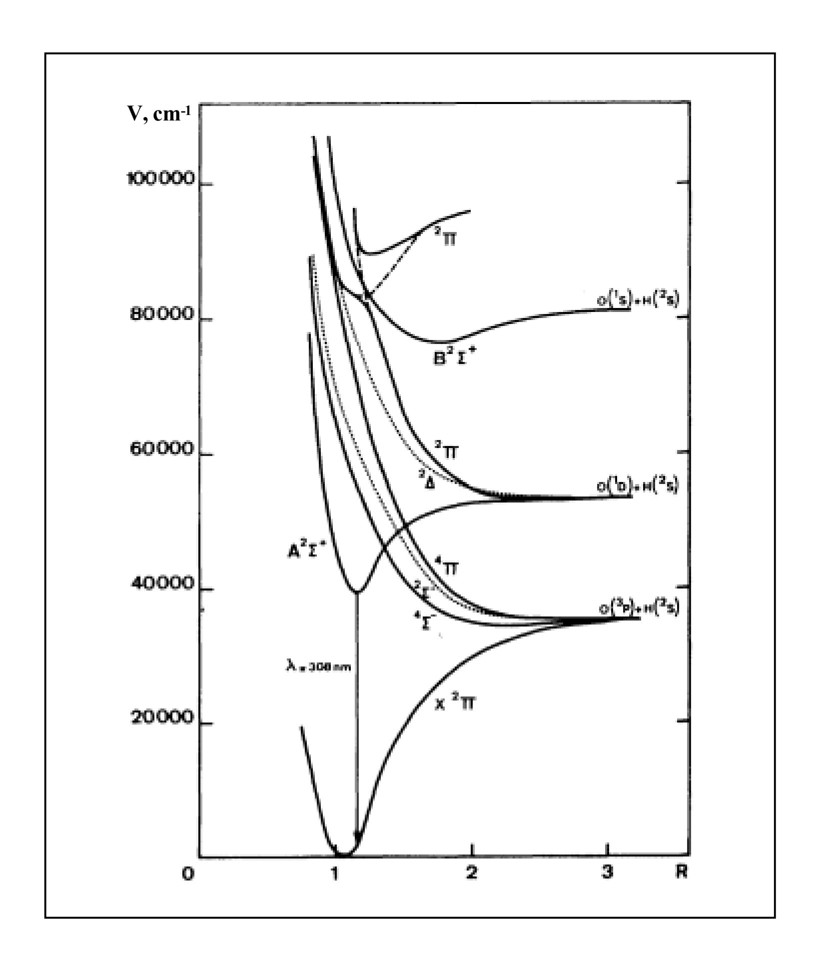



*Fig.V.4 - Diagramme des énergies potentielles du monoxyde d'hydrogène [Leb81].*

### V.1.e – La molécule d'azote

Les courbes d'énergie potentielle des états excités de l'azote (*fig.V.5*) sont plus étalées en énergie (de 6 à 14 eV) que celles de l'hydrogène. Les bandes qui ont le plus été étudiées sont le premier système positif retombant de l'état $B^3\Pi_g$ sur $A^3\Sigma_u^+$, le second positif de l'état $C^3\Pi_u$ sur $B^3\Pi_g$ et le premier négatif de l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ sur $(X^2\Sigma g^+)$. Par SEO, le premier système sera visible de 530 à 750 nm, le second de 280 à 500 nm et le troisième de 390 à 500 nm.

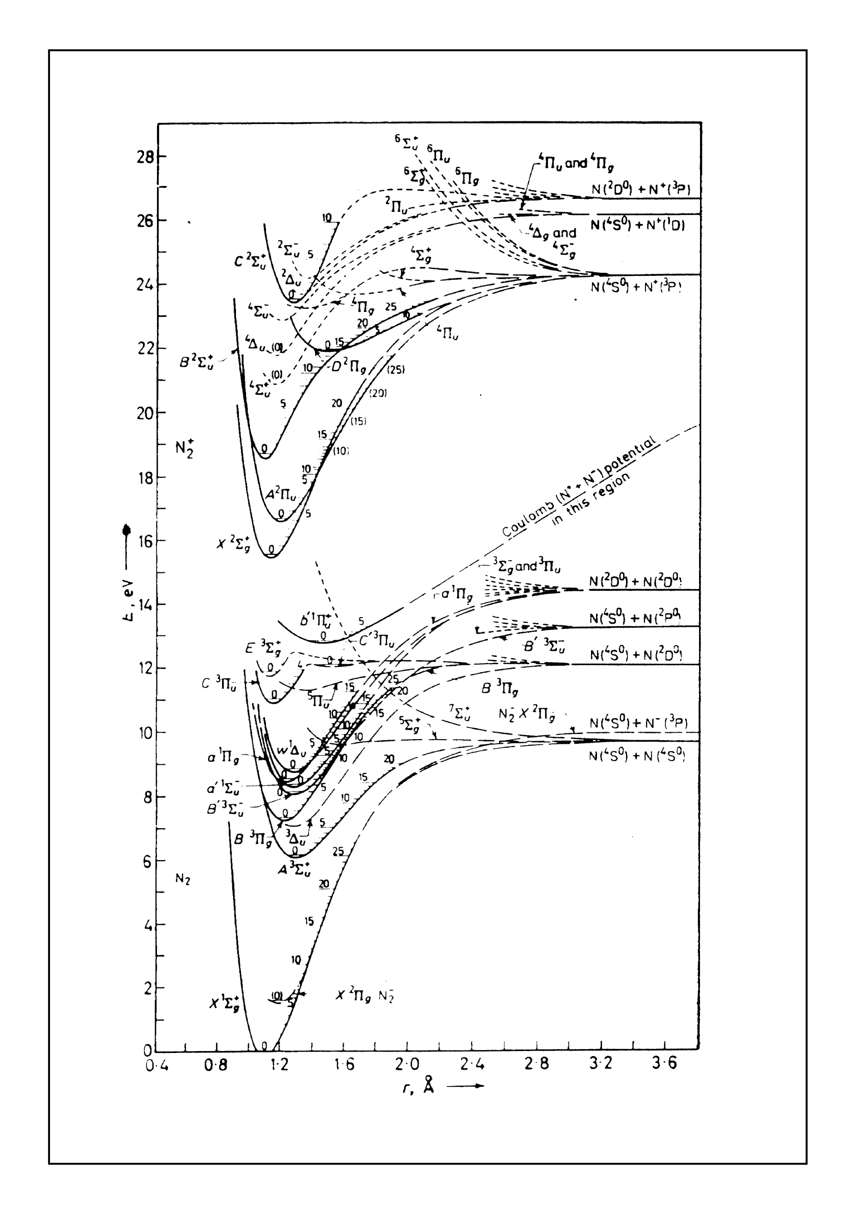



*Fig.V.5 – Diagramme des énergies potentielles de l'azote moléculaire [Gil65].*

## V.2 – Visualisation des spectres

### V.2.a – Dans les mélanges Ar-$H_2$ et Ar-$H_2$-$H_2O$

Les émissions choisies pour l'étude des mécanismes cinétiques du plasma micro-onde du CPAT, soit sont les plus intenses, soit ont des niveaux d'énergie des états émetteurs proches. La raie d'argon observée est émise à 750,4 nm (*fig.V.6*) et correspond à la retombée

de l'état Ar(4p,2p$_1$) sur l'état résonnant Ar(4s,1s$_2$)($^1P_1$). La raie de Balmer $H_\alpha$ d'hydrogène atomique qui est émise à 656,3 nm est généralement très intense (*fig.V.7*).

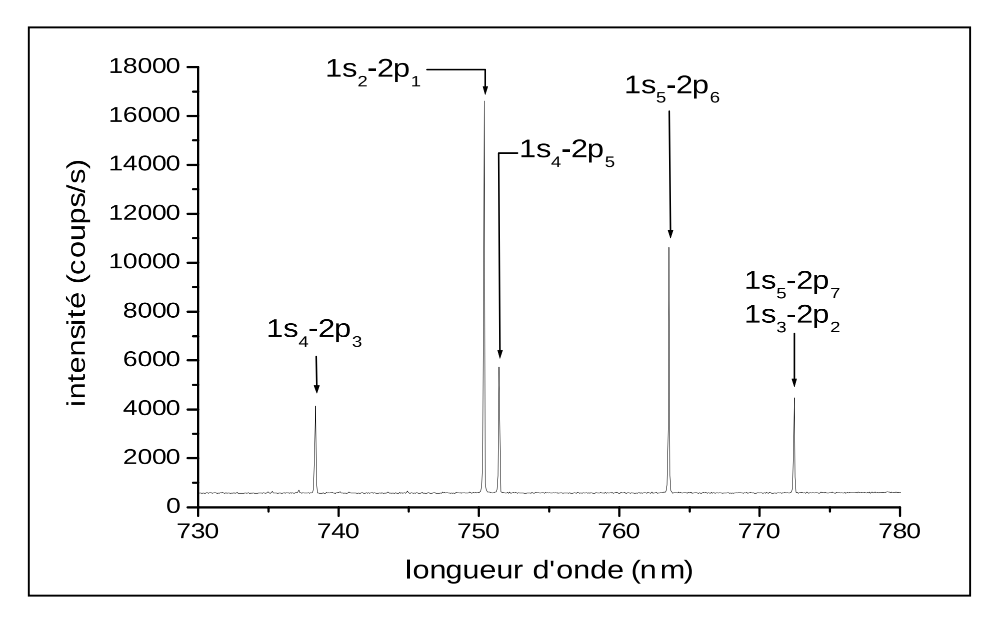



*Fig.V.6 – Spectre de 730 à 780 nm dans le mélange Ar-50%$H_2$*
*(0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 50 W, au gap)*
*(fente d'entrée $f_e$ = 5 µm et temps d'intégration $t_i$ = 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm).*

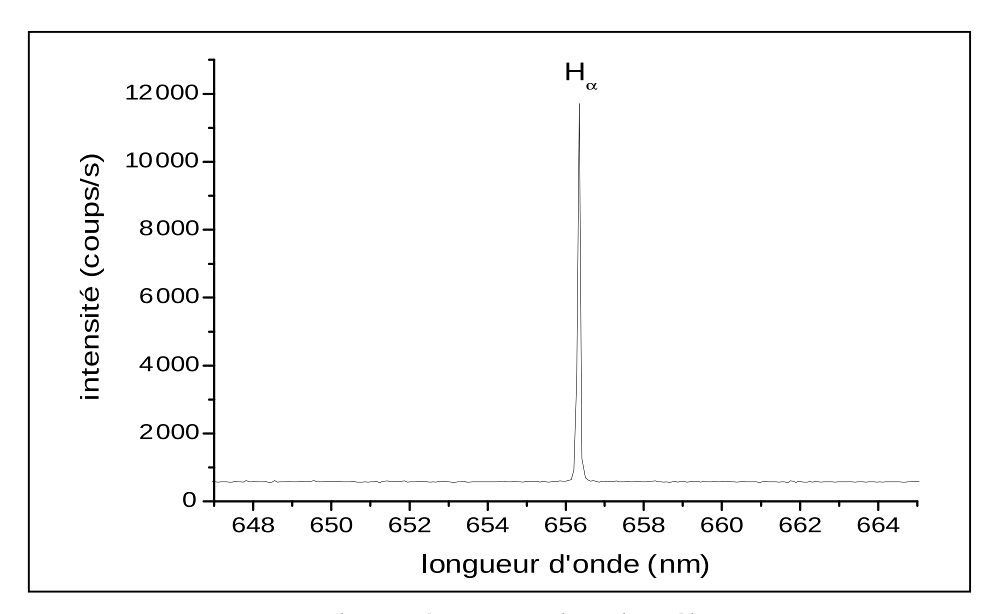



*Fig.V.7 – Spectre de 647 à 665 nm dans le mélange Ar-50%$H_2$*
*(0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 50 W, au gap) ($f_e$ = 5 µm, $t_i$ = 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm).*

Les émissions d'hydrogène moléculaire citées précédemment (*cf.V.1.c*) sont très faibles et nécessitent le grossissement des spectres obtenus. La *figure V.8* montre les bandes de Fulcher formées de quatre triplets de raies rotationnelles émis entre 601 nm et 635 nm {601,8; 602,3; 603,2 nm} pour la transition vibrationnelle (0,0), {612,2; 612,7; 613,5 nm} pour (1,1),

{622,5; 623,1; 623,9 nm} pour (2,2), et {632,7; 633,3; 634,1 nm} pour (3,3). Le système (G-B) est composée de cinq raies rotationnelles $R_n$. Seules trois raies sont visibles sur nos spectres : $R_0$ à 462,8 nm, $R_1$ et $R_4$ superposées à 463,2 nm, et $R_2$ et $R_3$ superposées à 463,4 nm (*fig.V.9*).

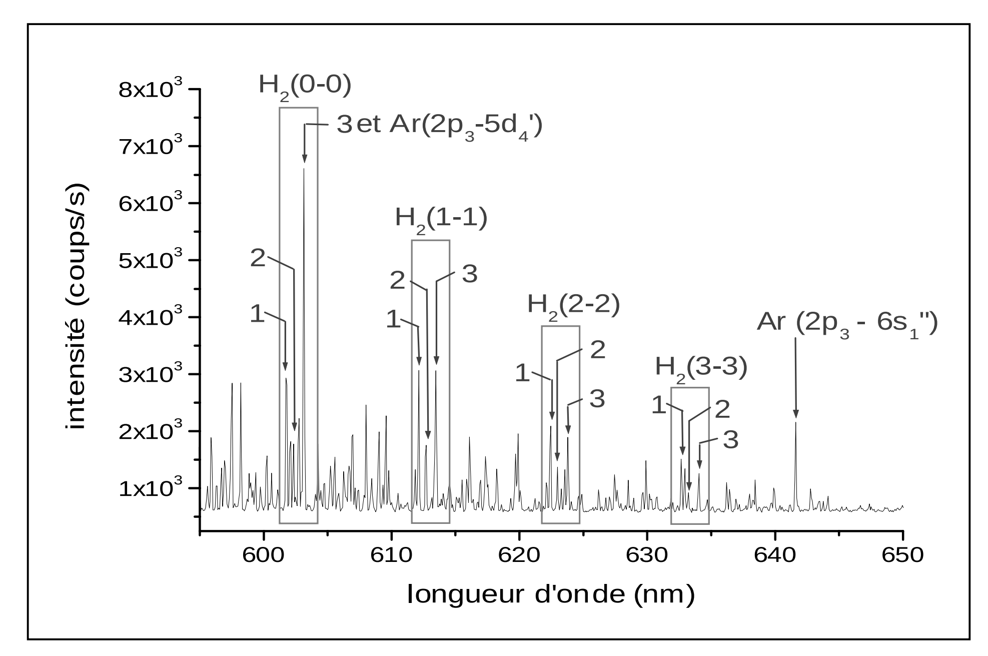



*Fig.V.8 – Spectre de 595 à 650 nm dans le mélange Ar-50%$H_2$*
*(0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 50 W, au gap) ($f_e$ = 5 µm, $t_i$ = 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm, filtré)*
*(v',v") transitions vibrationnelles et 1,2,3 raies rotationnelles.*

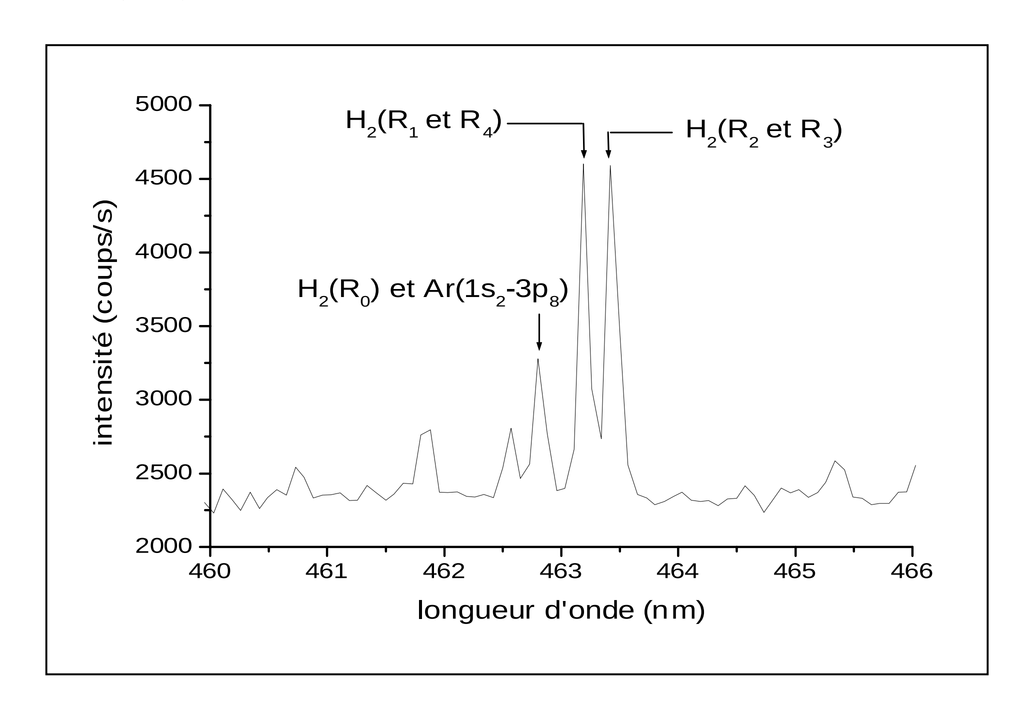



*Fig.V.9 – Spectre de 460 à 466 nm dans le mélange Ar-50%$H_2$*
*(0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 60 W, au gap) ($f_e$ = 5 µm, $t_i$ = 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm, filtré)*
*$R_n$ raies rotationnelles.*

Dans les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$, on utilise en plus des émissions précédentes le spectre du monoxyde d'hydrogène. L'émission des retombées de l'état excité OH($A^2\Sigma^+$) sur l'état fondamental OH($X^2\Pi$) est visible autour de 307 nm. Les têtes rotationnelles $R_n$ et $Q_n$ de bande repérables sont $R_1$ à 306,4 nm, $R_2$ à 306,7 nm, $Q_1$ à 307,8 nm et $Q_2$ à 308,9 nm. La *figure V.10* montre le second ordre de cette émission autour de 615 nm (307,5 nm × 2).

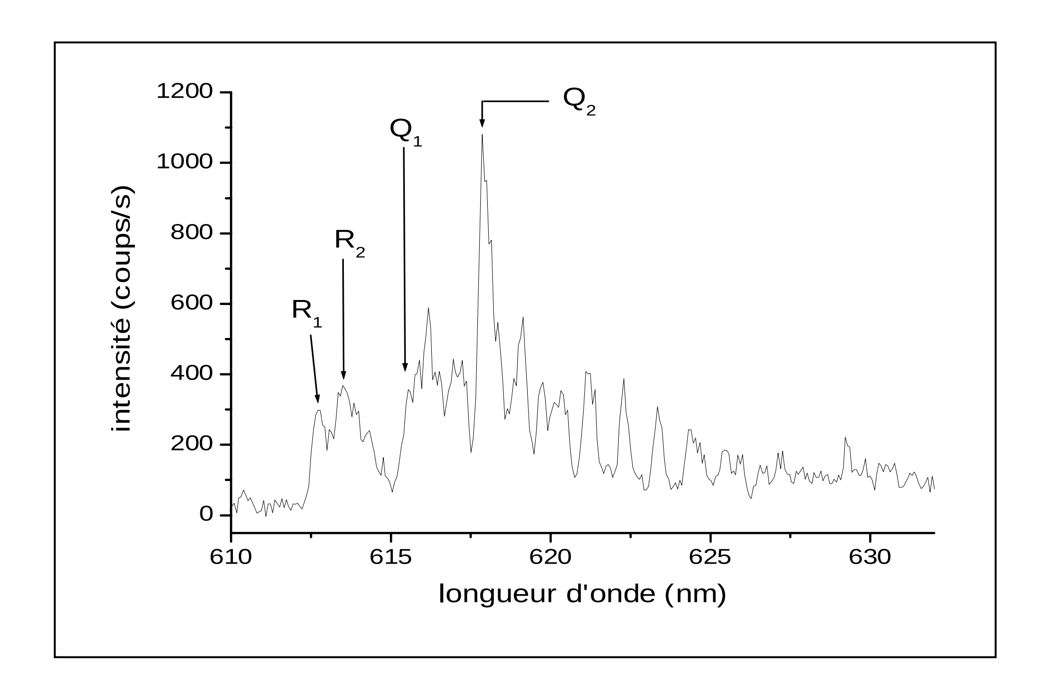



*Fig.V.10 – Spectre de 610 à 632 nm dans le mélange Ar-5,5%$H_2O$*
*(0,3 $l_n$/mn, 0,87 mbar, 80 W, au gap) ($f_e$ = 5 µm, $t_i$= 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm).*

### V.2.b – Dans les mélanges $N_2$-Ar-$H_2$-$H_2O$

D'après le *paragraphe V.1.e*, le spectre de l'azote moléculaire couvre une grande partie de la gamme du visible avec le premier positif, le second positif et le premier système négatif. De plus, le second ordre du second positif se superpose au premier positif. Un grand nombre des émissions de l'argon et de l'hydrogène moléculaire seront cachées par les bandes de l'azote. Afin d'alléger le spectre, un filtre ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 550 nm va être placé devant la fibre. Il permettra ainsi d'éliminer le second ordre du second positif. Malgré ces précautions, la raie d'argon à 750 nm sort mal du premier système positif de l'azote moléculaire. Elle sera remplacée par une raie d'argon à 811,5 nm

(*fig.V.11*) représentant la transition de l'état excité Ar(4p,2p$_9$) vers l'état métastable Ar(4s,1s$_5$)($^3P_2$).

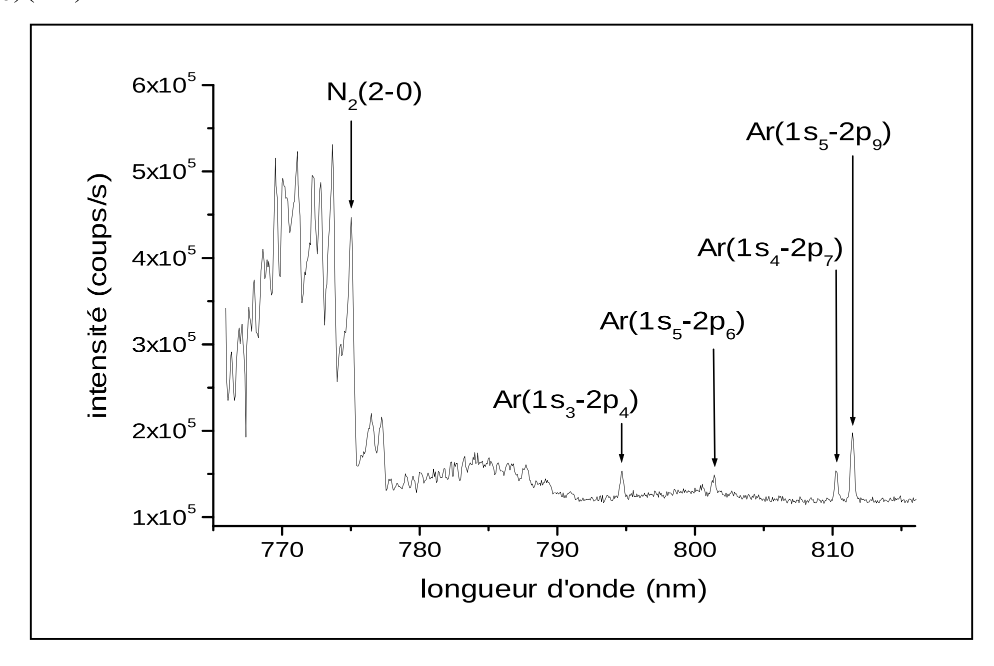



*Fig.V.11 – Spectre de 765 à 816 nm dans le mélange $N_2$-1%Ar-5%$H_2$ (0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 80 W, au gap) ($f_e$ = 100 µm, $t_i$= 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm, filtré).*

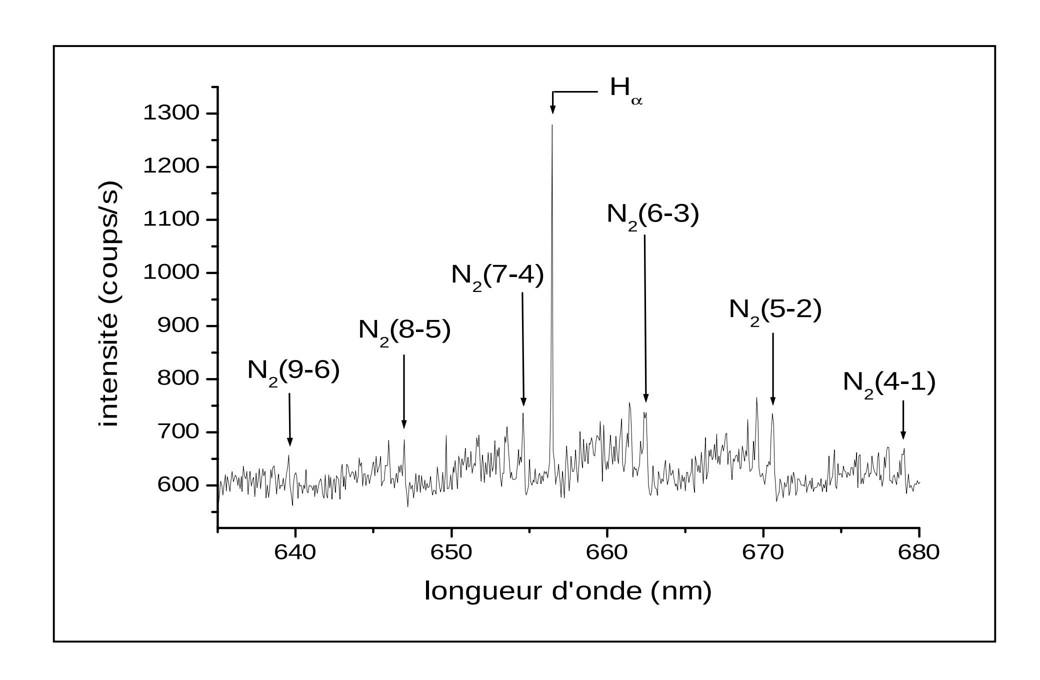



*Fig.V.12 – Spectre de 635 à 680 nm dans le mélange $N_2$-3%Ar-3%$H_2$ (0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 50 W, au gap) ($f_e$ = 10 µm, $t_i$= 1s, $\Delta\lambda$ = 0,03 nm, filtré).*

Par contre, l'intensité de la raie $H_\alpha$ de l'hydrogène atomique est dans les mélanges étudiés assez élevée. Il est possible de la mesurer au milieu du premier positif de l'azote (*fig.V.12*).

## V.3 – Etalonnage du montage optique

Si l'on souhaite déterminer les densités relatives des états excités, comme par exemple la distribution vibrationnelle de l'azote, il convient d'étalonner le système de détection optique utilisé. Celui-ci est composé d'une pieuvre de quatre fibres optiques, de quatre miroirs, d'un réseau et d'une matrice CCD. Les fibres optiques sont différentiées par des autocollants de couleur. Une lampe à ruban de tungstène est placée au départ du système, en face de chaque fibre optique. Cette lampe est étalonnée par son fabricant entre 300 et 900 nm. La *figure V.13* présente la luminance de la lampe et les réponses données par le système optique.

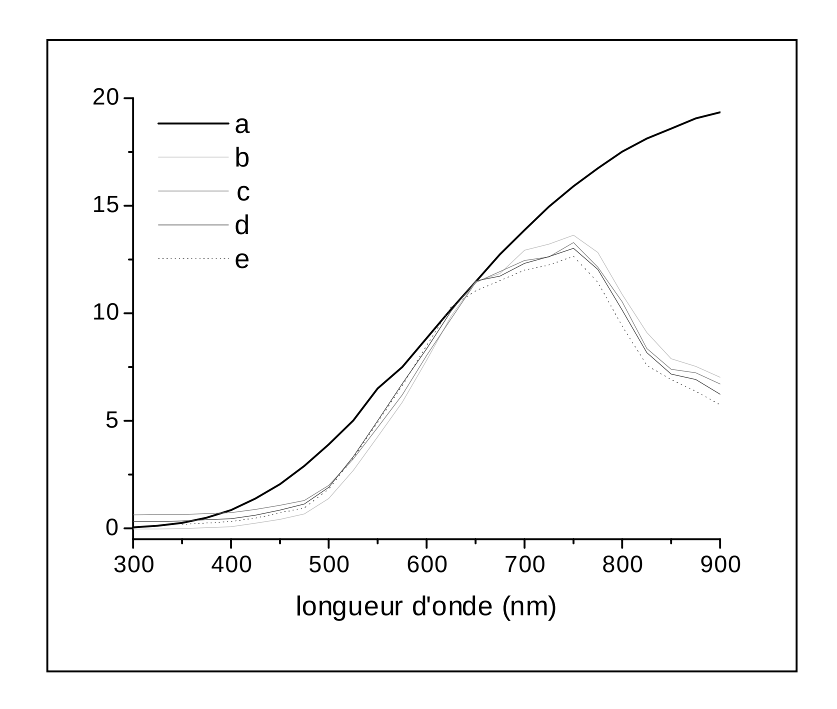



*Fig.V.13 – Réponses du montage optique*
*a – luminance de la lampe de tungstène ($10^{10}$ $Wm^{-3}sr^{-1}$)*
*b – réponse spectromètre + fibre rouge/marron ($10^3$/1,47 coups/s)*
*c – réponse spectromètre + fibre marron ($10^3$/0,96 coups/s)*
*d – réponse spectromètre + fibre rouge ($10^3$/4,5 coups/s)*
*e – réponse spectromètre + fibre verte ($10^3$/2,4 coups/s).*

Lors de cette étude la fibre rouge/marron sera principalement utilisée. La *figure V.14* donne le facteur correctif des intensités (normalisé à 1 pour 700 nm) à apporter aux différentes longueurs d'onde en ce qui concerne cette fibre optique:

$$I_{réel} = k \times I_{lue} \qquad eq.V.1$$

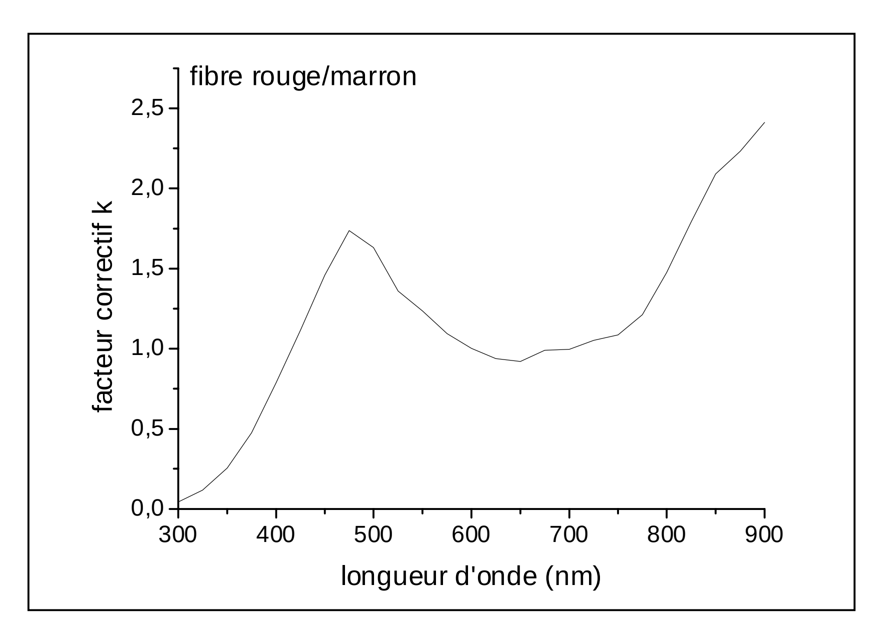



*Fig.V.14 – Facteur correctif des intensités données pour le spectromètre avec la fibre rouge/marron.*

Il faut remarquer que la matrice CCD crée aussi une déformation du spectre sur les 80 nm qu'elle prend en compte. Les réponses de la *figure V.13* sont formées par la superposition des spectres systématiquement décalés de 40 nm. Une forte déformation sur les 15 derniers nm du spectre est observable sur la *figure V.15*. Il faut donc éviter de faire des mesures dans cette partie du spectre.

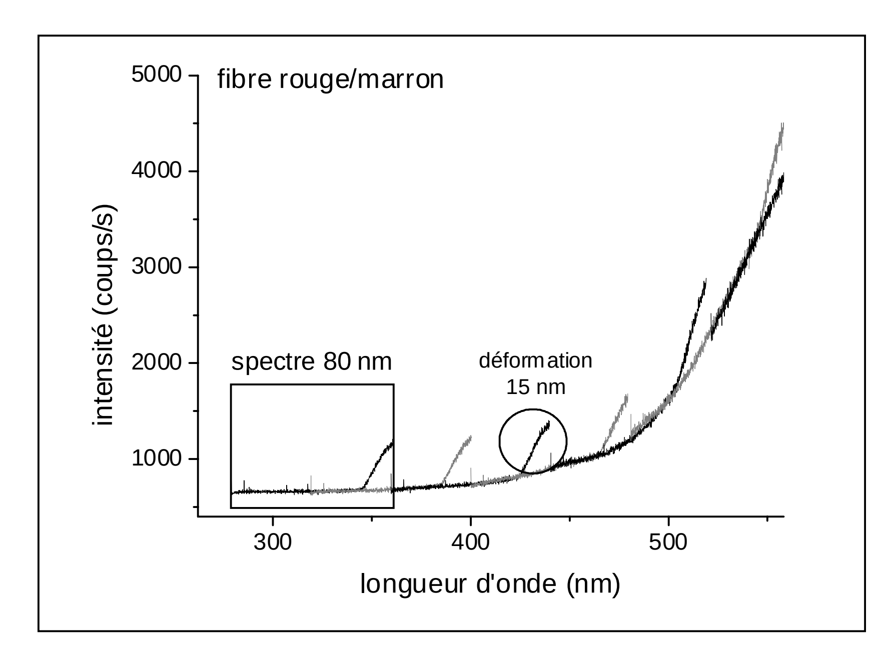



*Fig.V.15 – Superposition des spectres de la lampe de tungstène ($f_e$ = 5 µm, $t_i$ = 10 ms).*

# Chapitre VI - Etude sur Ar-$H_2$

Au cours de ce travail, le plasma est utilisé comme source d'espèces atomiques principalement O et H. Une étude a déjà été menée sur le réacteur de post-décharge du CPAT en ce qui concerne la création d'atomes d'oxygène [Gai00]. C'est donc la création d'hydrogène atomique qui est maintenant notre centre d'intérêt. Le premier mélange gazeux analysé est binaire : hydrogène moléculaire dilué dans de l'argon. Lors des changements des paramètres du plasma, le comportement hypothétique des densités et des émissions de certaines espèces excitées est obtenu par analyse des schémas réactionnels pouvant avoir lieu au sein de ce mélange. Il est comparé au comportement réel de ces émissions observées par SEO lors des expériences. Cette comparaison aboutira à une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels du mélange Ar-$H_2$, et nous permettra de suivre par SEO la densité relative d'hydrogène atomique au niveau du plasma. La densité absolue pourra être évaluée dans l'enceinte de post-décharge grâce à des sondes calorifiques.

## VI.1 - Spectroscopie d'émission optique – Etude du plasma

### VI.1.a – Etude des phénomènes d'excitation

#### VI.1.a.1 - Analyse de l'excitation électronique

Les plasmas à pression réduite sont généralement hors équilibre thermodynamique. C'est le cas de notre décharge micro-onde dans laquelle l'énergie des électrons est bien supérieure à celle des ions et des neutres. Ce sont donc essentiellement les collisions électroniques qui provoquent l'excitation et l'ionisation des particules neutres du gaz. Les

réactions d'excitation électronique sur les espèces les plus évidemment présentes dans le volume du plasma Ar-$H_2$ sont les suivantes :

$$e + Ar \xrightarrow{k_e^a} e + Ar^* \qquad rct.VI.a$$

$$e + H_2 \xrightarrow{k_e^b} e + H_2^* \qquad rct.VI.b$$

$$e + H_2 \xrightarrow{k_e^c} e + H + H^* \qquad rct.VI.c$$

$$e + H \xrightarrow{k_e^d} e + H^* \qquad rct.VI.d$$

Les atomes d'hydrogène sont produits par dissociation de $H_2(X)$ soit simple (*rct.VI.e*), soit excitative (*rct.VI.c*), soit ionisante (*rct.VI.f*). Les états vibrationnels $H_2(X,v)$ et les états excités de Rydberg servent d'étape intermédiaire à ces dissociations citées dans les travaux de R. Celiberto [Cel99, Cel02].

$$e + H_2 \longrightarrow e + H + H \qquad rct.VI.e$$

$$e + H_2 \longrightarrow H^- + H \qquad rct.VI.f$$

Lorsque les réactions précédemment décrites (*rct.VI.a-d*) sont prépondérantes, la vitesse d'apparition des espèces excitées peut être exprimée par exemple pour $Ar^*$ de la façon suivante :

➢ $\frac{d[Ar^*]}{dt} = n_e\,[Ar]\,k_e^a - [Ar^*]\,\nu_p^{Ar^*}$ où $n_e[Ar]\,k_e^a$ représente le gain en $Ar^*$

et $[Ar^*]\,\nu_p^{Ar^*}$ la perte d'$Ar^*$

La décharge se faisant en flux continu de gaz, les lois de cinétique quasi-stationnaire sont applicables et la vitesse de réaction peut être considérée comme nulle. Les termes de perte et de gain peuvent alors être égalés.

Comme l'intensité d'une raie émise à partir d'un état radiatif est proportionnelle à la densité de celui-ci (*cf.III.1*), nous pouvons prévoir ce que représentent les intensités des raies spectrales dans ce modèle cinétique simplifié :

$$\Rightarrow I_{Ar^*} \propto [Ar^*] = \frac{n_e [Ar] k_e^a}{\nu_p^{Ar^*}} \qquad eq.VI.1$$

Les intensités des autres émissions s'expriment de la même façon :

- $$\frac{d[H_2^*]}{dt} = n_e [H_2] k_e^b - [H_2^*] \nu_p^{H_2^*} = 0$$

$$\Rightarrow I_{H_2^*} \propto [H_2^*] = \frac{n_e [H_2] k_e^b}{\nu_p^{H_2^*}} \qquad eq.VI.2$$

- $$\frac{d[H^*]}{dt} = n_e \left( [H_2] k_e^c + [H] k_e^d \right) - [H^*] \nu_p^{H^*} = 0$$

$$\Rightarrow I_{H^*} \propto [H^*] = n_e \frac{[H_2] k_e^c + [H] k_e^d}{\nu_p^{H^*}} \qquad eq.VI.3$$

où $I_i$ représente l'intensité émise à partir de l'état i, [i] la densité d'espèces i, $\nu_p^i$ la fréquence de pertes de l'espèce i, $k_e^n$ le taux de collisions électroniques associé à la réaction n, et $n_e$ la densité électronique.

Le rapport des diverses intensités suivies permet d'éliminer de ces équations la densité électronique inconnue et fonction de la position du point d'observation.

$$\frac{I_{H_2^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H_2] k_e^b}{[Ar] k_e^a} \frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{H_2^*}} \qquad eq.VI.4$$

$$\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H_2] k_e^c + [H] k_e^d}{[Ar] k_e^a} \frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{H^*}} \qquad eq.VI.5$$

Les équations peuvent encore être épurées en supposant que le rapport des fréquences de perte est constant pour les espèces excitées choisies. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas où ces espèces sont principalement radiatives. Si les états excités choisis ont des niveaux énergétiques proches, le rapport des coefficients d'excitation est lui aussi constant, comme cela se produit pour l'actinométrie (*cf.III*).

En prenant en compte la quantité d'hydrogène ($x = [H_2]/([H_2]+[Ar])$) dans le mélange, des formules très pratiques à utiliser sont obtenues.

$$eq.VI.4 \Rightarrow \frac{I_{H_2^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{x}{1-x} \qquad eq.VI.6$$

Deux cas peuvent être considérés pour la formation de l'hydrogène atomique :

*eq.VI.5* $\Rightarrow$ cas 1 où l'excitation dissociative de l'hydrogène moléculaire est prépondérante $\left([H_2]k_e^c >> [H]k_e^d\right)$

$$\Rightarrow \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{x}{1-x} \qquad eq.VI.7$$

$$\text{et} \quad \frac{I_{H^*}}{I_{H_2^*}} \ \text{constant} \qquad eq.VI.8$$

cas 2 où l'excitation directe de l'état fondamental de l'hydrogène atomique domine $\left([H_2]k_e^c << [H]k_e^d\right)$

$$\Rightarrow \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H]}{(1-x)n_{tot}} \quad \Rightarrow \quad [H] \propto P(1-x)\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \qquad eq.VI.9$$

$$\text{et} \quad \frac{I_{H^*}}{I_{H_2^*}} \propto \frac{[H]}{x\,n_{tot}} \quad \Rightarrow \quad [H] \propto P\,x\frac{I_{H^*}}{I_{H_2^*}} \qquad eq.VI.10$$

avec $n_{tot}$ la densité totale d'espèces et P la pression totale.

Si x et la pression restent constants, nous retrouvons dans les *équations VI.9 et 10*, les relations utilisées pour l'actinométrie, à ceci près que dans cette dernière méthode on introduit quelques pour cents d'argon dans l'hydrogène pour étudier la production des espèces actives d'un plasma d'hydrogène, alors qu'ici on étudie celle d'un mélange Ar-$H_2$

VI.1.a.2 – Autres processus d'excitation

Beaucoup d'hypothèses restrictives ont été faites dans le paragraphe précédent, afin d'obtenir les *équations VI.6, VI.7, VI.8, VI.9 et VI.10*. D'autres phénomènes risquent

d'influencer la cinétique du plasma Ar-$H_2$, conduisant à la formation d'atomes d'hydrogène et des espèces excitées émettrices visées (Ar(4p,2$p_1$), H(n=3), $H_2(d^3\Pi_u)$, $H_2(G^1\Sigma_g^+)$).

L'action possible des états métastables de l'argon, sûrement présents dans notre plasma, est très intéressante. Voici quelques chiffres sur les excitations électroniques conduisant à ces états et à l'état radiatif Ar(4p,2$p_1$).

| | produit | seuil d'excitation (eV) | section efficace maximale ($10^{-21}$ $m^2$) [Gic98] |
|---|---|---|---|
| Ar($^1S_0$) + e | Ar(4p,2$p_1$) | 13,48 | 1.1 |
| | $Ar_m$(4s,1$s_3$) ($^3P_0$) | 11,72 | 6 |
| | $Ar_m$(4s,1$s_5$) ($^3P_2$) | 11,54 | 6 |

*Tab.VI.1 – Excitations à partir du fondamental de l'argon.*

| réactifs | | produits | | seuil (eV) | section efficace maximale ($10^{-21}$ $m^2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ | e | $H_2(d^3\Pi_u)$ | e | 15,6 | 0,42 [Moh76] |
| | $Ar_m(^3P_{0,2})$ | $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ | Ar($^1S_0$) | | 62 [Lis85] |
| H(1s) | e | H(n=3) | e | 12,09 | 1,3 [Gic98] |
| | e | H(n=2) | e | 10,2 | 1 [Gic98] |
| | $Ar_m(^3P_0)$ | | Ar($^1S_0$) | | 9 [Gic98] |
| | $Ar_m(^3P_2)$ | | | | 100 [Gic98] |
| H(n=2) | e | H(n=3) | e | 1,89 | 1000 [Gic98] |

*Tab.VI.2 – Comparaison des excitations électroniques*
*et des transferts d'énergie métastable.*

Ces métastables peuvent être une source d'énergie au même titre que les électrons. Leur "longue" durée de vie leur permet de rencontrer des espèces neutres et de leur transférer de l'énergie. Quelques valeurs d'excitation par impact électronique ou par transfert d'énergie à partir des métastables d'argon sont regroupées dans le *tableau VI.2*. Si ces atomes métastables

ont une influence sur les schémas d'excitation, il est important de savoir s'ils ont une influence sur les états émetteurs que nous comptons observer. Dans le cas où l'excitation part directement de l'état fondamental, plusieurs réactions, du fait de leur bilan énergétique, peuvent être éliminées. D'après le *tableau VI.1*, les atomes d'argon métastables portent 11,72 eV pour l'état $^3P_0$ et 11,54 eV pour le $^3P_2$. Par transfert d'énergie à partir du fondamental H(1s), ils ne peuvent créer que l'espèce excitée H(n=2) (à 10,2 eV) et non H(n=3) (à 12,09 eV) qui est le premier état émetteur observé par SEO. Nous imaginons qu'ils peuvent également former de l'argon dans la configuration 4s. De même, à partir du fondamental $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, ils peuvent créer l'état moléculaire excité $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ mais aucun autre état d'énergie supérieure, comme c'est le cas des états émetteurs $d^3\Pi_u$ et $G^1\Sigma_g^+$ qui nous intéressent pour l'étude expérimentale. Il est tout de même intéressant de remarquer que l'état $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ peut retomber sur l'état $H_2(b^3\Sigma_u^+)$ et donner deux atomes H(1s). Ce circuit cinétique est donné par C.R. Lishawa [Lis85], où il est mis en parallèle avec l'autre phénomène qu'est la formation de deux atomes H(1s) en passant par le système intermédiaire ($ArH(A^2\Sigma)$ + H(1s)). Dans le cas où la dissociation directe de la molécule ne pourrait pas être responsable de la création des atomes H(n=3) (*rct.VI.c*), ces deux circuits sembleraient être les précurseurs de la *réaction VI.d* qui excitera les H(1s) formés.

Les quatre réactions étudiées précédemment (*cf.VI.1.a.1*) prennent seulement en compte les excitations d'espèces à partir du fondamental. Les espèces radiatives suivies dans cette étude peuvent aussi être formées à partir d'un apport d'énergie à des états excités sur des niveaux inférieurs. En ce qui concerne l'excitation électronique, tout dépendra de la fonction de distribution électronique, et un grand nombre d'états excités sera concerné. Par contre, pour le transfert d'énergie à partir des métastables d'argon, on a pu voir précédemment qu'il ne concernait qu'un nombre réduit d'états. Dans les deux cas, le seul état intermédiaire à la formation de l'atome H(n=3) est H(n=2). La prise en compte de ce phénomène ajoute un terme dépendant de la densité électronique à *l'équation VI.3*.

#### VI.1.a.3 – Facteurs de pertes

Nous décidons maintenant de prendre en compte les pertes radiatives et les pertes par quenching des espèces excitées $Ar(4p,2p_1)$ et H(n=3) (*tab.VI.3 et 4*). La composition du

mélange va influencer le quenching des espèces précédentes par $H_2$ ou Ar. Dans *l'équation VI.5*, les fréquences de pertes $\nu_p^{Ar*}$ et $\nu_p^{H*}$ vont avoir une forme plus complexe :

$$\nu_p^{Ar*} = \nu_r^{Ar*} + \nu_Q^{Ar*} = \nu_r^{Ar*} + \left[x\, k_Q^{Ar*/H_2} + (1-x) k_Q^{Ar*/Ar}\right] n_{tot} \qquad eq.VI.11$$

$$\nu_p^{H*} = \nu_r^{H*} + \nu_Q^{H*} = \nu_r^{H*} + \left[x\, k_Q^{H*/H_2} + (1-x) k_Q^{H*/Ar}\right] n_{tot} \qquad eq.VI.12$$

avec $\nu_r^i$ la fréquence de pertes radiatives de l'espèce excitée i, $k_Q^{i/j}$ le taux de quenching de l'espèce j sur l'espèce excitée i et $n_{tot}$ la densité totale d'espèce.

| espèce excitée | quencher | constante de réaction ($10^{-16}$ $m^3s^{-1}$) |
|---|---|---|
| Ar(4p,$2p_1$) | Ar | 0,16 [Fra98] |
| | $H_2$ | 0,27 [Fra98] |
| H(n=3) | Ar | 3,8 [Pre95] |
| | $H_2$ | 17,8 [Pre95] |

*Tab.VI.3 – Taux de quenching de l'hydrogène et de l'argon sur les espèces excitées Ar(4p,$2p_1$) et H(n=3).*

| état émetteur | état produit | longueur d'onde (nm) | fréquence de perte radiative ($10^7$ $s^{-1}$) [Gic98] |
|---|---|---|---|
| H(n=3) | H(n=2) | 656,3 | 4,36 |
| Ar(4p,$2p_1$) | Ar(4s,$1s_2$)($^1P_1$) | 750,4 | 4,72 |

*Tab.VI.4 – Fréquences de perte radiative des espèces excitées H(n=3) et Ar(4p,$2p_1$).*

L'expérimentation s'est effectué à deux pressions 0,85 mbar et 7,24 mbar mesurées dans l'enceinte. Négligeant les pertes de charges entre le plasma et l'enceinte, ces pressions sont assimilées à celles du plasma. En réalité, la pression du plasma est plus élevée. Les densités totales d'espèces respectives sont $2{,}05.10^{22}$ $m^{-3}$ et $1{,}75.10^{23}$ $m^{-3}$. Sur la *figure VI.1*, l'évolution des fréquences de perte est représenté en fonction de la composition du plasma. On peut noter que la fréquence de perte par quenching de l'atome excité Ar(4p,$2p_1$) est négligeable par rapport à sa fréquence de perte radiative. Par contre, celle de l'espèce excitée H(n=3) est du

même ordre. La composition du mélange peut donc, par son biais, influer sur le rapport des fréquences de perte considéré comme constant dans l'étude théorique précédente (*fig.VI.2*).

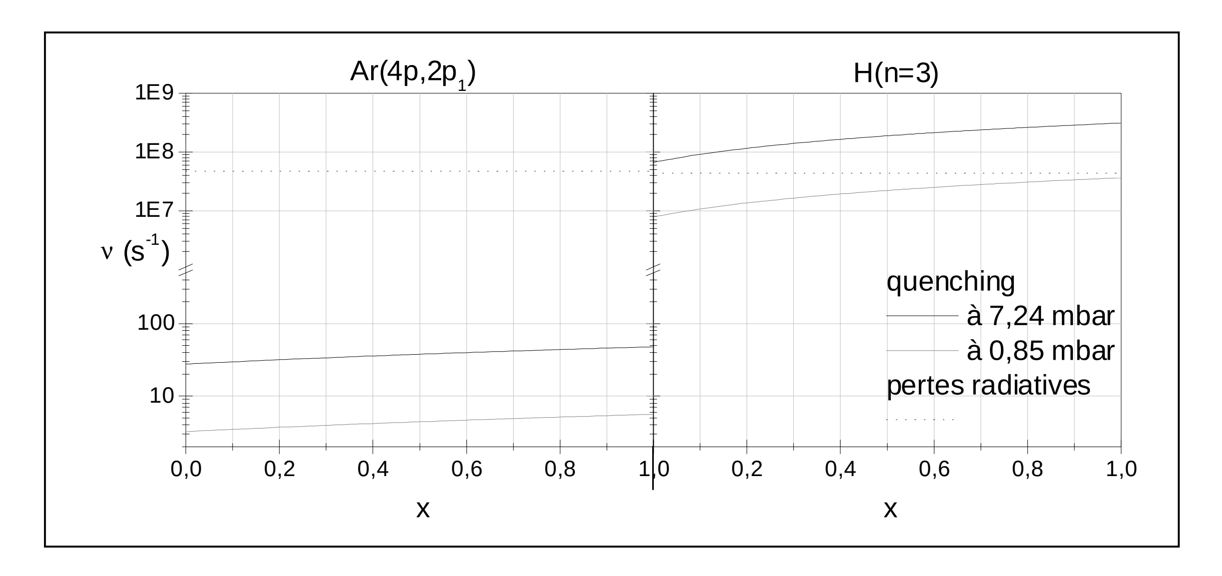



*Fig.VI.1 – Fréquences de perte des espèces excitées H(n=3) et Ar(4p,2p$_1$) en fonction de la composition du mélange Ar-H$_2$.*

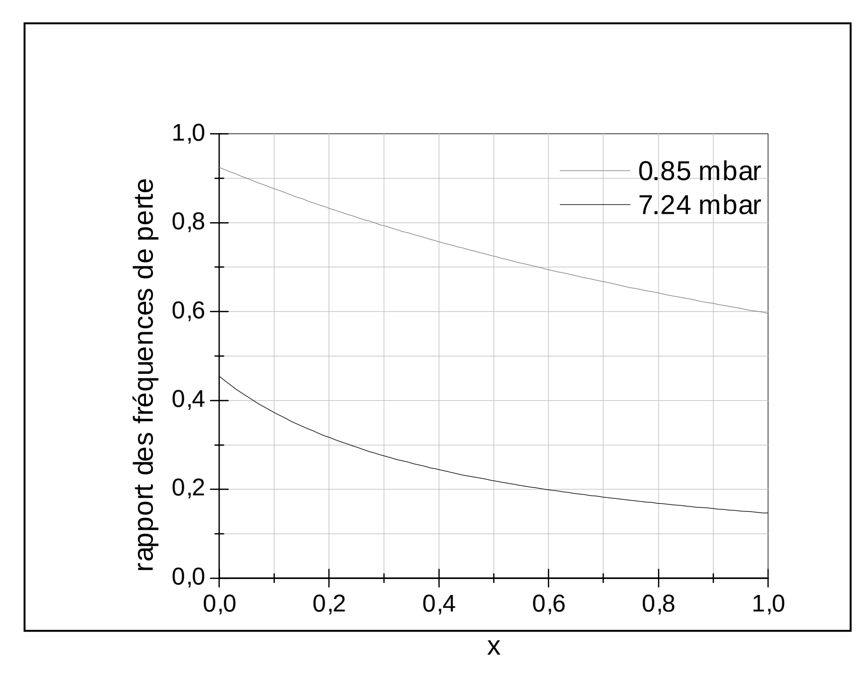



*Fig.VI.2 – Rapport des fréquences de perte $\nu_p^{Ar*}/\nu_p^{H*}$ en fonction de la composition du mélange Ar-H$_2$.*

La désexcitation des espèces excitées sur les parois peut aussi influer sur la valeur des fréquences de pertes. Considérant que toutes les espèces excitées qui atteignent la surface du

tube à décharge se désexcitent, la fréquence limitative de ce phénomène sera celle de la diffusion :

$$\nu_D^{i*} \approx \frac{5{,}8\ D_{i*/Ar-H_2}}{R^2} \qquad eq.VI.13$$

avec $i^*$ l'espèce excitée concernée, R le rayon du tube à décharge (R = 0,25 cm) et $D_{i*/Ar-H_2}$ le coefficient de diffusion de l'espèce $i^*$ dans le mélange Ar-$H_2$.
Le coefficient de diffusion d'une espèce excitée $i^*$ dans le mélange Ar-x$H_2$ est pris égal au coefficient de diffusion de l'espèce non excitée i, et est donné par la formule suivante [Des94]:

$$D_{i*/Ar-xH_2} = \left[\frac{x}{D_{i/H_2}} + \frac{1-x}{D_{i/Ar}}\right]^{-1} \qquad eq.VI.14$$

Le *tableau VI.5* donne des valeurs du coefficient de diffusion en ce qui concerne l'hydrogène atomique prises dans les travaux de B. Gordiets [Gor98] et J. Deson [Des94].

| température du gaz (K) | pression (mbar) | $D_{H/H_2}$ ($m^2s^{-1}$) [Gor98] | $D_{H/Ar}$ ($m^2s^{-1}$) [Des94] |
|---|---|---|---|
| 300 | 0,85 | 0,27 | 0,14 |
| 300 | 7,24 | $3{,}2.10^{-2}$ | $1{,}7.10^{-2}$ |

*Tab.VI.5 – coefficients de diffusion de l'hydrogène atomique dans l'hydrogène moléculaire et dans l'argon.*

Nous observons l'évolution de la fréquence de diffusion de l'atome excité H(n=3) suivant la composition du mélange Ar-$H_2$, sur la *figure VI.3*. La fréquence de diffusion la plus élevée ($2{,}5.10^5$ $s^{-1}$) est prise dans les conditions de 300 K, 0,85 mbar et x=1. Il faut alors observer que celle-ci est négligeable devant la fréquence de perte radiative ($4{,}36.10^7$ $s^{-1}$). La température du gaz étant au gap plus élevée que 300 K, nous pouvons voir malgré tout qu'à 1000 K (température plus élevée que celle que nous pensons atteindre) la fréquence de diffusion pour 0,85 mbar et x=1 ($2.10^6$ $s^{-1}$) reste inférieure à la fréquence de pertes radiatives. Ce facteur n'influera donc pas sur notre fréquence de perte de l'atome excité H(n=3). De même la fréquence de diffusion de l'argon excité ne dépassera par les $10^6$ $s^{-1}$ [Rou94] alors que la fréquence de perte radiative est égale à $4{,}72.10^7$ $s^{-1}$.

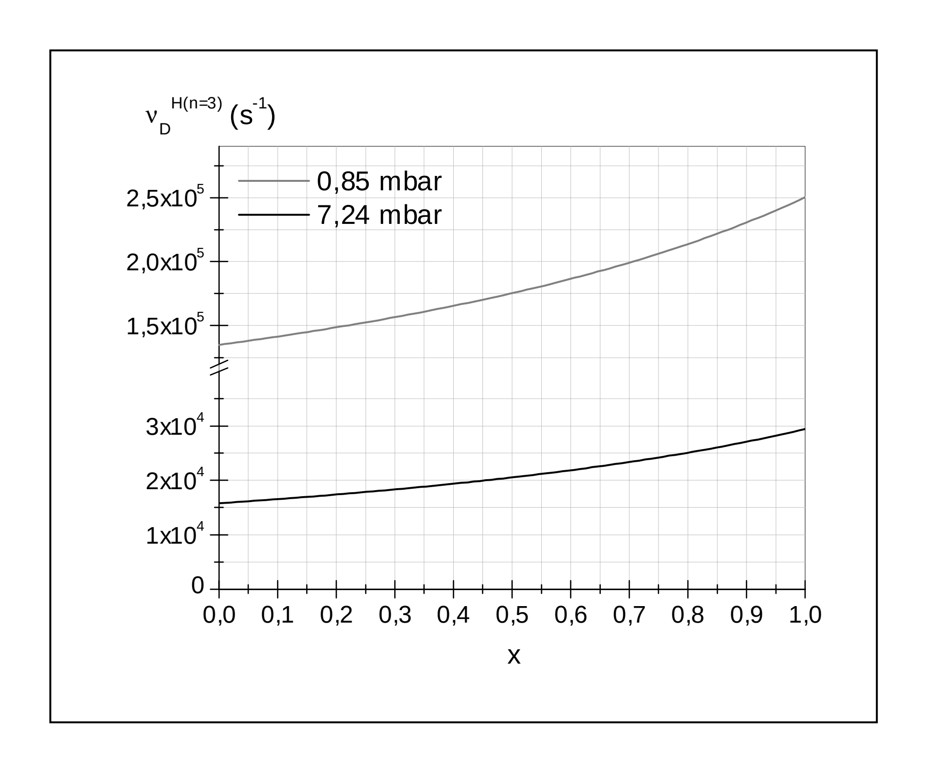



*Fig.VI.3 – Fréquences de diffusion de H(n=3) dans le mélange Ar-x$H_2$.*

### VI.1.b – Résultats expérimentaux

VI.1.b.1 – Etude de l'émission – mise en place du montage optique

Sur le spectre de l'hydrogène, les raies de Balmer d'hydrogène atomique sont très intenses. C'est pourquoi, mes premières observations se sont tournées vers elles. En plaçant perpendiculairement au tube à décharge une fibre optique munie d'un collimateur, ces émissions ont pu être étudiées en différents points de la luminescence du plasma d'hydrogène pur. Elles s'amplifient au fur et à mesure que l'on s'approche du gap. Rappelons que le gap est la zone de plus forte densité électronique (*cf.II*). La raie de Balmer α présente parfois un profil particulier, étendue à sa base en un large pied. Cette particularité a été étudiées dans différents travaux cités par S.Djurović [Dju93]. En ce qui concerne la raie fine, elle n'est due qu'aux retombés de H(n=3) créé directement par collision électronique sur H ou sur $H_2$ suivant l'énergie des électrons mise en jeu. Près du gap, le large pied n'est plus visible. En mesurant ces émissions au plus près du gap, nous sommes donc assurés d'avoir le signal le plus intense et le plus compréhensible.

Une fibre munie d'un collimateur est alors orientée vers le gap (à l'intérieur du surfatron) formant un angle d'environ 50° avec le tube de décharge du fait de l'encombrement causé par le surfatron. En faisant varier la quantité d'hydrogène dans le mélange initial Ar-$H_2$ (à débit total constant), les intensités des raies rotationnelles d'hydrogène moléculaire passent par un maximum qui se déplace suivant la puissance de la source micro-onde. En réalité, la longueur du plasma varie avec la quantité d'hydrogène dans l'argon. Un plasma d'argon pur peut être dix fois plus long qu'un plasma d'hydrogène et argon mélangés, créé dans les mêmes conditions expérimentales. Dans cette configuration, la fibre ne semblait pas alors viser la même zone du plasma lorsque sa longueur variait. Le volume de plasma qui est capté par la fibre doit donc être réduit à son minimum et situé au plus près du gap.

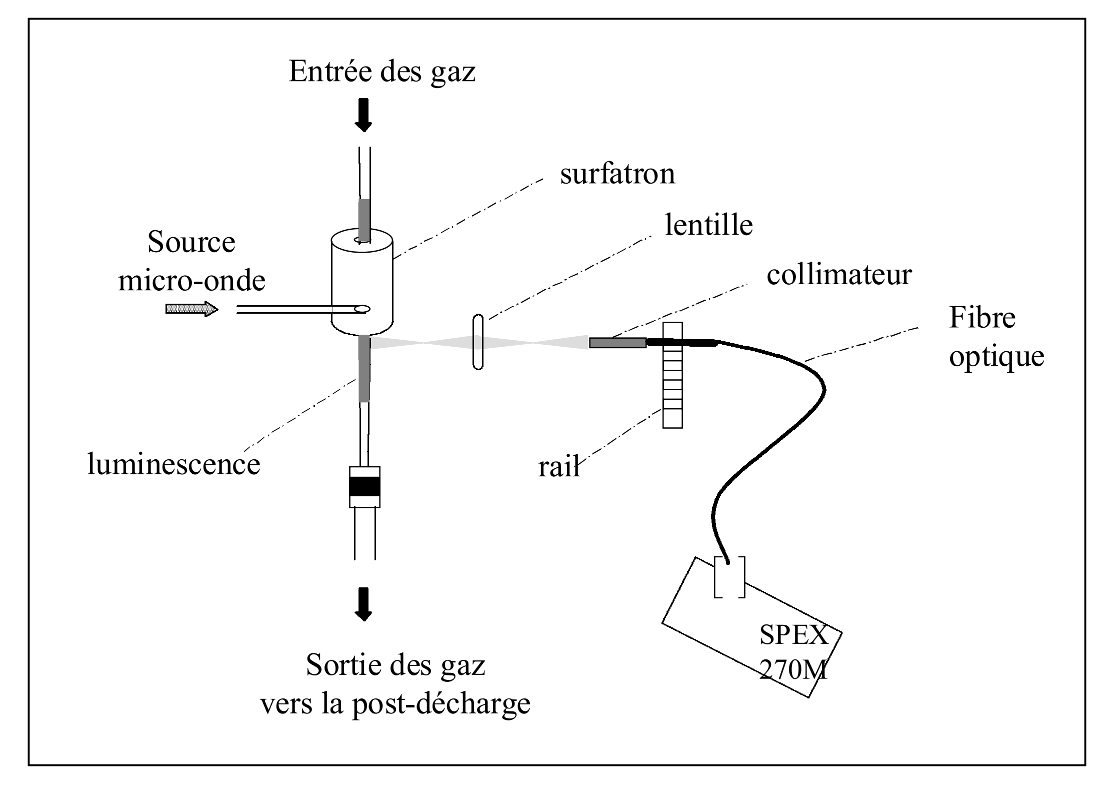



*Fig.VI.4 - Montage optique au gap.*
*(Ce montage permet aussi d'installer des filtres passe-bande sur le chemin optique afin d'éliminer les émissions du second ordre causées par le réseau)*

Par conséquent, la fibre et son collimateur sont placés en bout d'un montage optique 4f perpendiculaire au tube à décharge, afin de ne capter seulement qu'une tranche de lumière sortant du gap sur 2 mm (*fig.VI.4*). Dans ces conditions, le maximum observé précédemment disparaît. On constate alors que les intensités des raies d'hydrogène moléculaire augmentent avec le pourcentage d'hydrogène dans le mélange comme indiqué sur la *figure VI.5*.

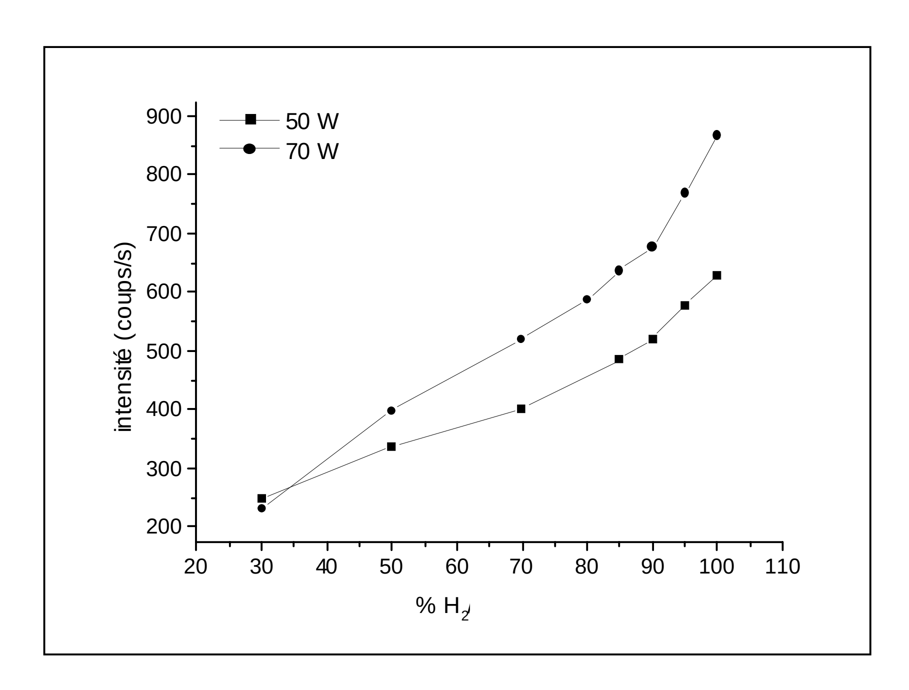



*Fig.VI.5 – Intensité du triplet(1-1) de l'hydrogène moléculaire en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange, (0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 50 et 70 W, au gap).*

Une autre zone du plasma parait très intéressante : l'extrême bout de la luminescence. Effectivement, on pense qu'au long du plasma les espèces vont se dissocier et se recombiner partiellement. Il y aura donc majoritairement dans la post-décharge les atomes créés en fin de plasma où la densité électronique est toujours égale à la même valeur minimale dépendant uniquement de la fréquence de l'onde (*cf.II.2*). Cette zone a donc aussi été étudiée à l'aide d'une fibre optique munie d'un collimateur qui peut se déplacer pour viser l'extrémité de la luminescence.

VI.1.b.2 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels

VI.1.b.2.a – Au gap du plasma

Nous commençons par faire varier la quantité d'hydrogène dans le mélange Ar-$H_2$, à débit total et pression totale constants, afin d'apporter des réponses aux schémas cinétiques présentés auparavant (*cf.VI.1.a.1*).

En ce qui concerne le spectre de l'hydrogène moléculaire, il faut sommer toutes les raies correspondant aux transitions entre niveaux rotationnels afin d'obtenir l'intensité totale des

transitions entre niveaux électroniques de d vers a et de $^1\Sigma_{g}{}^{+}{}_{,v=0}$ vers $^1\Sigma_{u}{}^{+}{}_{,v=0}$. Les niveaux énergétiques des espèces excitées qui émettent sont proches : H(n=3) à 12,09 eV (à partir de H(1s)), Ar(4p,2$p_1$) autour de 13,5 eV, $H_2(G^1\Sigma_g^+)$ 13,75 eV et $H_2(d^3\Pi_u)$ 13,85 eV.

L'hypothèse qui consiste à considérer les rapports des taux d'excitation et des pertes des espèces excitées comme constants dans *l'équation VI.4* trouve sa justification sur la *figure VI.6*. En effet, le profil du rapport d'intensité $H_2$/Ar est fortement semblable à l'évolution de x/(1-x) comme le suppose l'*équation VI.6.* L'excitation électronique directe du fondamental vers les états Ar(4p,2$p_1$), $H_2(d^3\Pi_u)$ et $H_2(G^1\Sigma_g^+)$ est ainsi confirmée.

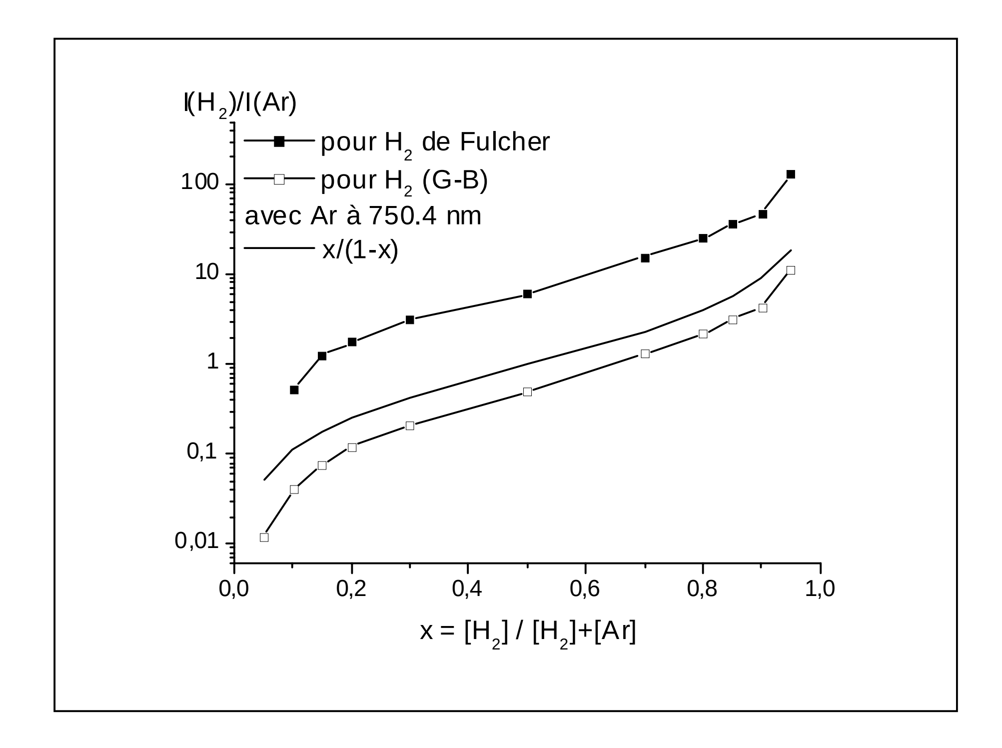



*Fig.VI.6 – Rapport d'intensités $H_2/Ar_{2p1}$ et évolution de x/(1-x) en fonction de la quantité de $H_2$ dans le mélange Ar-$H_2$ (0,85 mbar, 70 W, 0,3 $l_n$/mn, au gap).*

Sur la *figure VI.7*, les profils obtenus pour le rapport d'intensité $H_\alpha$/Ar et pour le terme x/(1-x) sont différents pour les faibles quantités d'hydrogène dans le mélange, alors qu'ils sont semblables pour de plus grandes quantités. Si nous prenions en compte les observations faites sur l'influence des pertes par quenching (*fig.VI.2*), nous améliorerons l'adéquation de ces deux profils pour les forts taux d'hydrogène moléculaire dans le mélange sans changer l'inadéquation pour les faibles taux. Nous en déduisons que la prépondérance de l'excitation dissociative menant à l'*équation VI.7* s'applique pour les forts pourcentages d'hydrogène

moléculaire. De ce fait, l'actinométrie s'appliquant aux mélanges à plus de 95% d'hydrogène ne pourra pas être utilisée dans le cas de notre décharge à partir de l'émission $H_\alpha$. Pour les faibles teneurs en hydrogène moléculaire, le degré de dissociation ([H]/2[$H_2$]) est alors suffisamment élevé pour que l'excitation directe de l'hydrogène atomique soit supposée majoritaire et que l'*équation VI.9* s'applique.

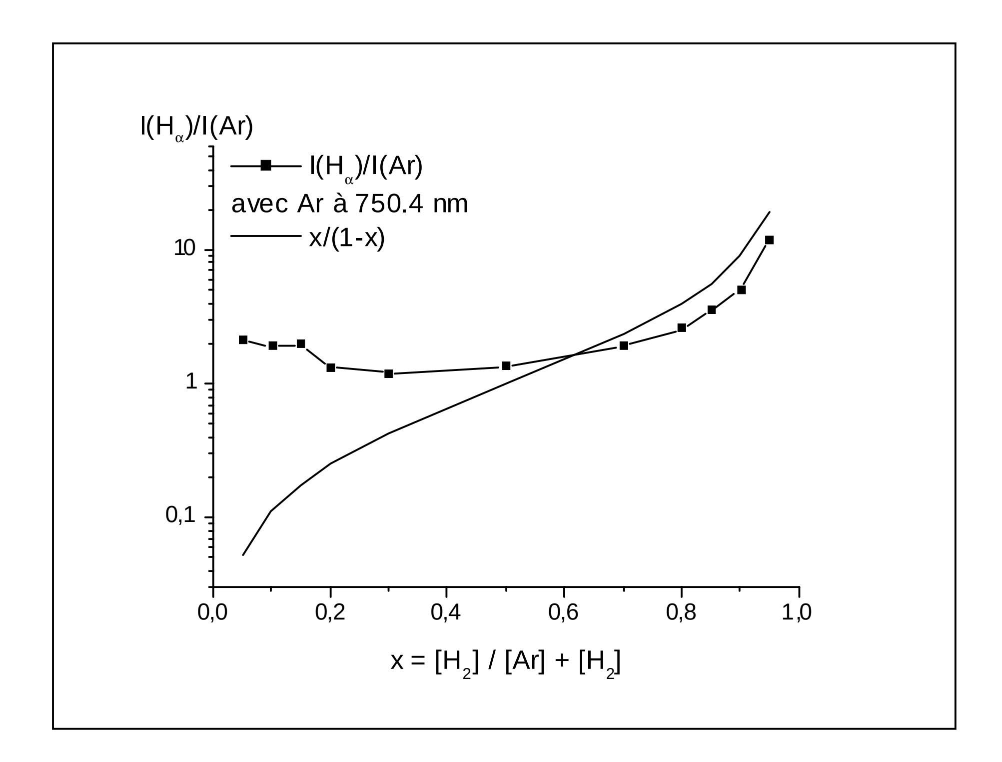



*Fig.VI.7 - Rapport d'intensités $H_\alpha/Ar_{2p1}$ et évolution de x/(1-x) en fonction de la quantité de $H_2$ dans le mélange Ar-$H_2$ (0,85 mbar, 70 W, 0,3 $l_n$/mn, au gap).*

De ce fait, en dessous de 20% d'hydrogène moléculaire dans le mélange, on peut suivre la densité relative d'hydrogène atomique par la relation suivante (rappelons qu'ici P est constante) :

$$[H] \propto (1-x)\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \qquad (eq.VI.9)$$

La formation d'hydrogène atomique est maximale autour de 5% d'hydrogène dans le mélange gazeux initial (*fig.VI.8*).

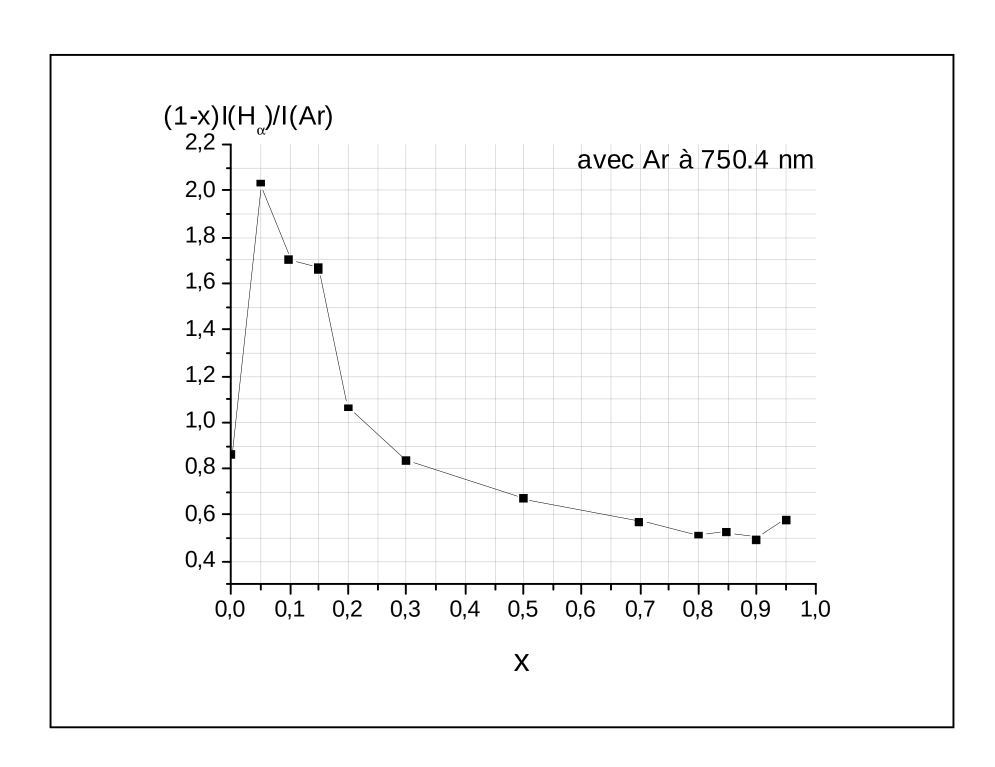



*Fig.VI.8 – (1-x) I($H_\alpha$) / I($Ar_{2p1}$) en fonction de la quantité de $H_2$ dans les mélanges Ar-$H_2$ (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn, 70W, au gap).*

Il paraît surprenant de former un plus grand nombre d'hydrogène atomique à partir d'une source moins riche en hydrogène moléculaire. Comme nous l'avons vu, plusieurs schémas de création d'hydrogène atomique sont plus ou moins actifs suivant la quantité d'hydrogène moléculaire dans l'argon. Il est alors compréhensible que si certains sont plus efficaces que d'autres, nous puissions créer plus d'espèces atomiques même à partir d'une plus faible concentration d'hydrogène moléculaire dans le gaz initial. Le phénomène qui explique le mieux ce résultat est la diminution de la densité et de l'énergie des électrons avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène moléculaire. Ces diminutions sont vérifiées par le fait que la longueur du plasma raccourcit pour les fortes quantités d'hydrogène moléculaire dans le mélange Ar-$H_2$ (*fig.VI.9*). L'excitation électronique étant plus faible dans les mélanges très riches en hydrogène, la dissociation des molécules et l'excitation des espèces atomiques intervenant dans la création des atomes excités H(n=3) sont diminuées.

Cet affaiblissement de l'excitation concerne de la même façon la création des atomes métastables d'argon qui sont eux aussi une source d'énergie supplémentaire (pour l'excitation de H(n=2) et de $H_2$ menant à la création de H (*cf.VI.1.a.2*)) et qui de plus subissent la diminution du taux d'argon dans le mélange initial. L'intensité de l'émission due à la retombée de l'état Ar(4p,$2p_1$) sur Ar(4s,$1s_2$), témoin de la densité de ce premier, diminue avec

l'augmentation du taux d'hydrogène moléculaire (*fig.VI.10*). Les densités d'argon métastable et des autres espèces excitées ont un comportement voisin.

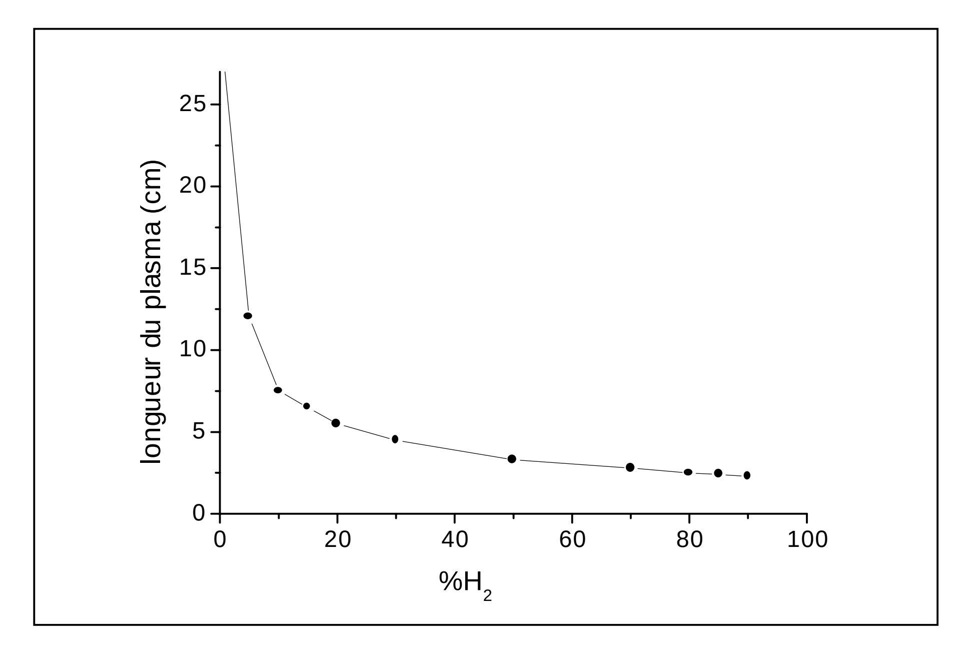



*Fig.VI.9 – Longueur du plasma en fonction de la quantité d'hydrogène dans le mélange Ar-$H_2$ (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn, 70 W).*

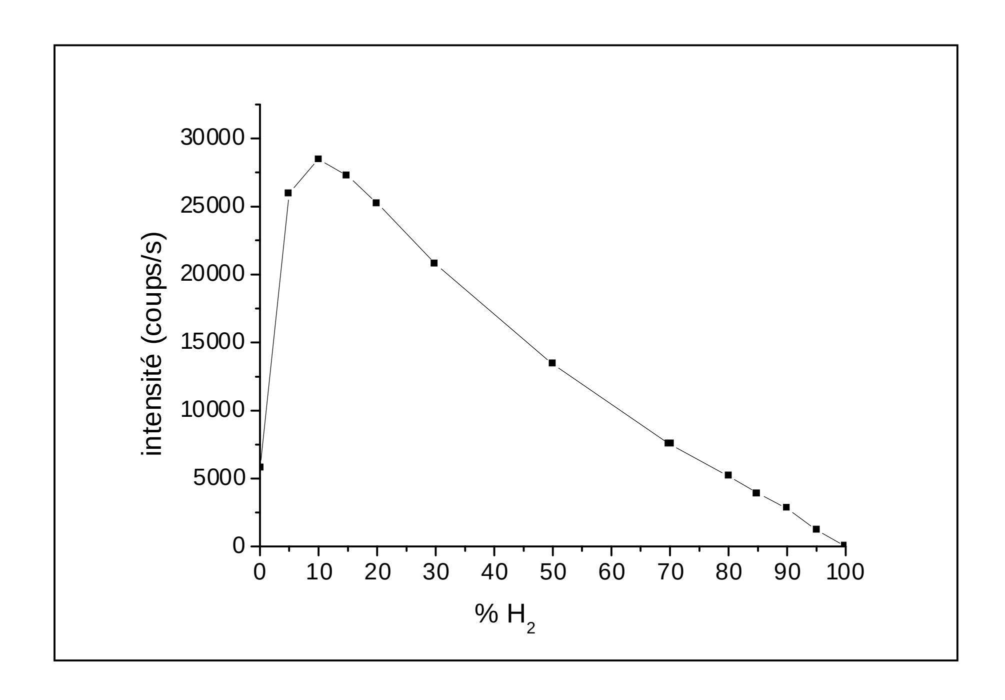



*Fig.VI.10 – Intensité de la raie d'argon émise à 750,4 nm à partir de l'état Ar(4p,2$p_1$) en fonction de la quantité de $H_2$ dans le mélange Ar-$H_2$ (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn, 70 W, au gap).*

Jusqu'à ce moment de l'étude, nous avons travaillé avec des sensibilités de débitmètre ne permettant pas de descendre en dessous de 5% d'hydrogène dans le mélange, correspondant sur la *figure VI.8* au maximum. Il est intéressant de changer les débitmètres et d'augmenter le débit total de gaz pour obtenir un plus grand nombre de mesures autour de 5%, afin de situer plus précisément ce maximum. Les mesures vont alors être faites avec un débit de 3 $l_n$/mn et une pression de 7,24 mbar.

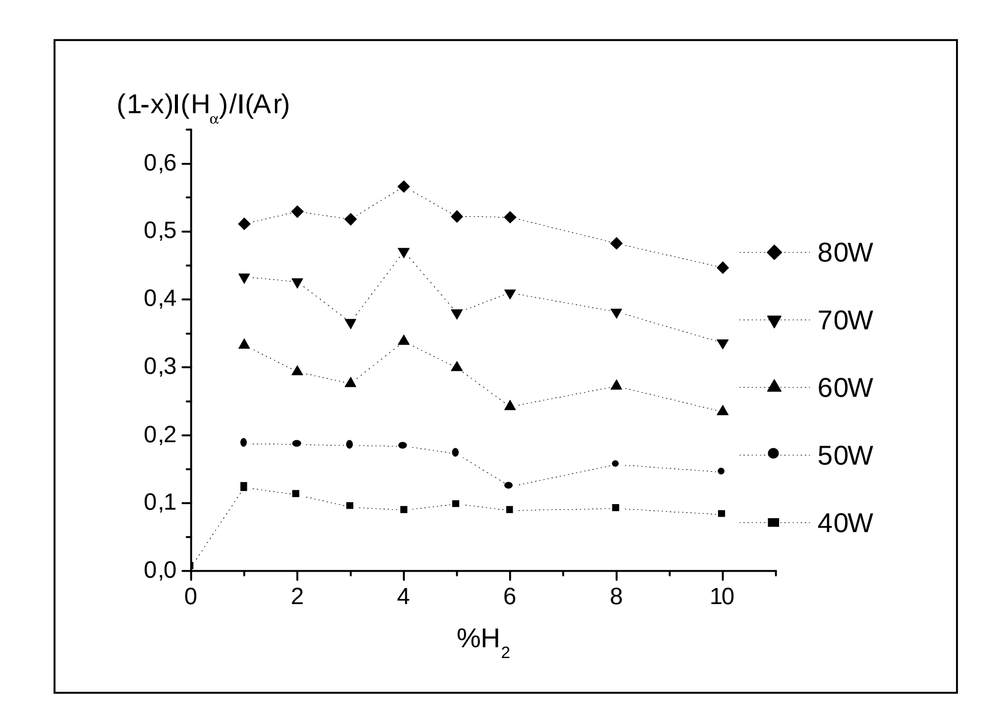



*Fig.VI.11 – (1-x) $I(H_\alpha)$ / $I(Ar_{2p1})$ en fonction de la quantité de $H_2$ dans les mélanges Ar-$H_2$ (7,24 mbar, 3 $l_n$/mn, au gap).*

Les résultats montrent (*fig.VI.11*), qu'entre 1 et 10% d'hydrogène moléculaire, le maximum n'est pas aussi marqué que pour les conditions précédentes. Une légère diminution est visible avec l'augmentation du taux d'hydrogène moléculaire dans le mélange. Il est donc intéressant de travailler avec des taux d'hydrogène moléculaire entre 1 et 5% pour obtenir un maximum d'atome. Ce résultat est très encourageant surtout pour les applications industrielles qui sont limitées par leurs normes de sécurité à utiliser des mélanges dont la quantité en hydrogène est inférieure à 5%.

VI.1.b.2.b – En bout de plasma

Nous allons reproduire les mêmes expériences que celles des *figures VI.8 et 11* au bout de la luminescence du plasma, en prenant soin de déplacer la fibre optique lorsque la longueur de celui-ci change. Nous observons alors le même comportement que précédemment avec un maximum dès 1% d'hydrogène moléculaire dans l'argon (*fig.VI.12*).

Remarque : Pour les forts pourcentages d'hydrogène dans le mélange, le plasma devient très court et la mesure de la fin du plasma se rapproche de la mesure au gap.

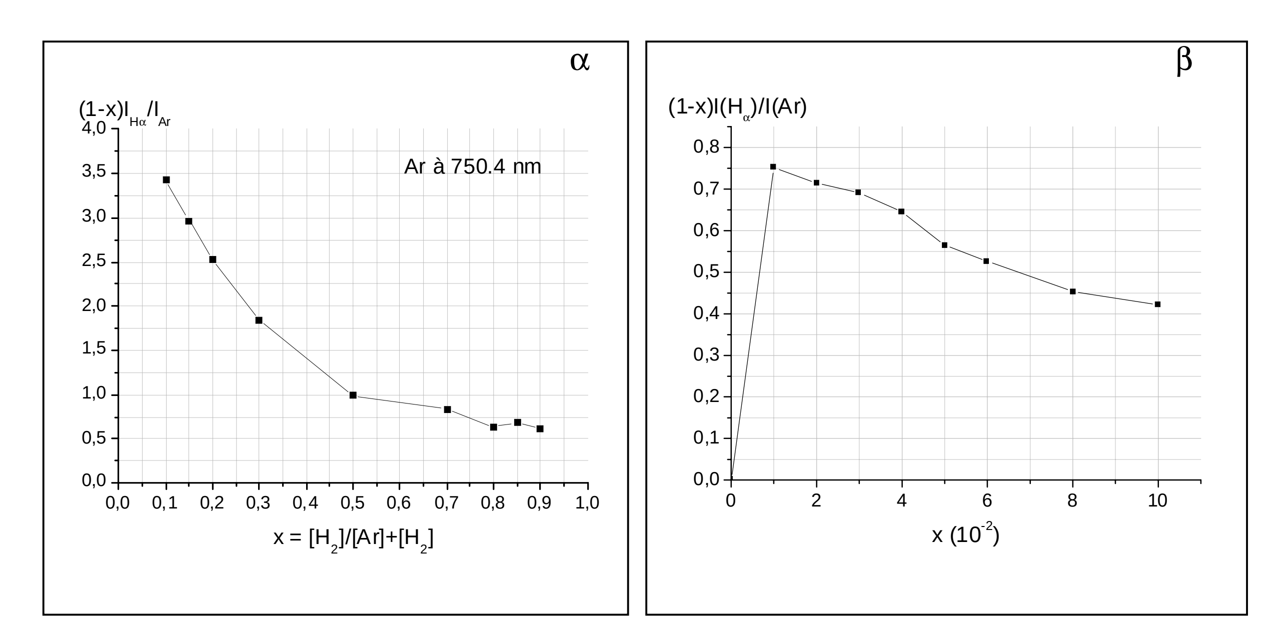



*Fig.VI.12 – (1-x)I($H_\alpha$)/I($Ar_{2p1}$) en fonction de la quantité d'hydrogène dans le mélange gazeux, à la fin du plasma (α : 0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar, 70 W et β : 3 $l_n$/mn, 7,24 mbar, 70 W).*

VI.1.b.3 - Comportement en fonction des paramètres de la décharge

VI.1.b.3.a - Influence du débit de gaz et de la pression

Dans un plasma d'hydrogène pur (*fig.VI.13*), l'intensité des raies de Balmer de l'hydrogène atomique diminue avec la croissance de la pression ou du débit (rappelons que dans notre montage expérimental ces deux paramètres sont corrélés). L'étude par SEO nécessite des fortes émissions afin d'avoir des raies bien visibles. Il est donc bénéfique de travailler à faible débit et basse pression.

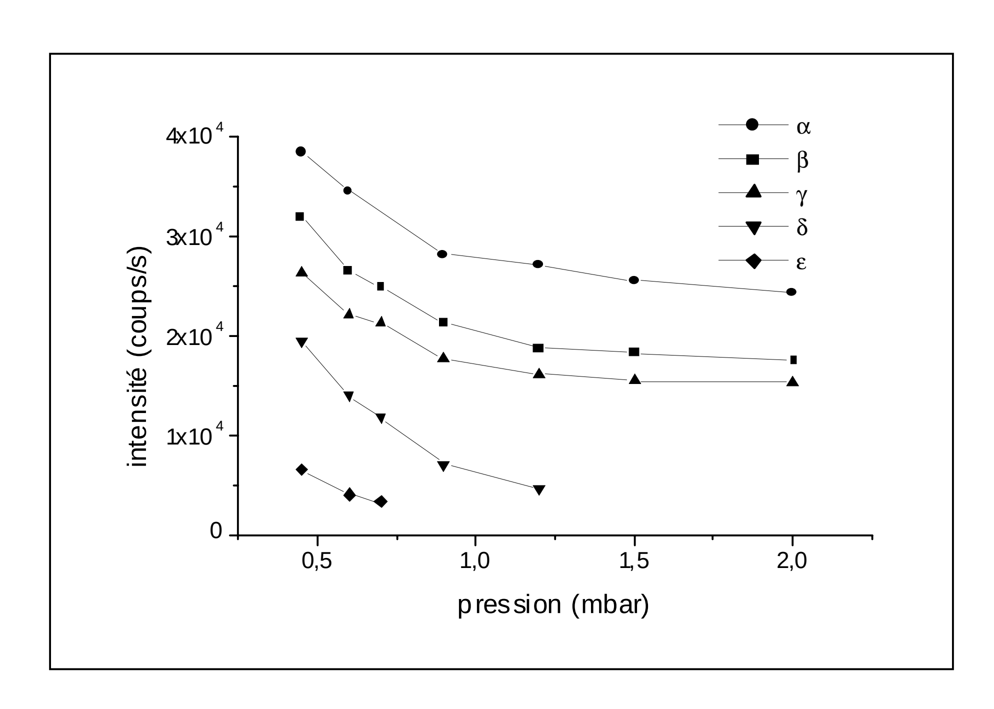



*Fig.VI.13 – Intensité des différentes raies de Balmer d'hydrogène atomique visibles sur le spectre en fonction de la pression (80 W, à 2 mm du gap).*

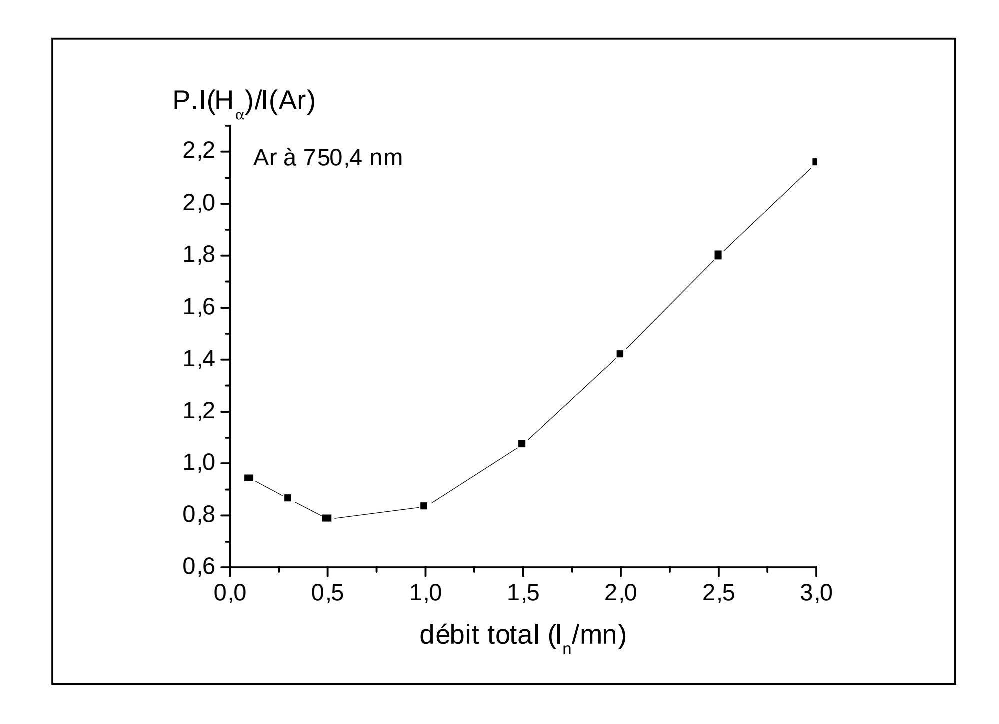



*Fig.VI.14 – $P\times I(H_\alpha)/I(Ar_{2p1})$ en fonction du débit total de gaz (Ar-5%$H_2$) (50 W, pression de 0,3 à 7,24 mbar).*

Sur la *figure VI.14*, il est possible de suivre l'évolution de la densité relative d'hydrogène atomique dans le mélange Ar-5%$H_2$ grâce au terme $P\times I(H_\alpha)/I(Ar_{2p1})$ (*eq.VI.9*). Elle diminue légèrement pour un débit normal de 0,1 à 0,5 $l_n$/mn (0,3 à 1,31 mbar) puis se met à croître

avec le débit. Il y a ici compétition entre la diminution de l'énergie des électrons et donc de leur influence sur l'excitation des différentes espèces notamment sur la dissociation de l'hydrogène moléculaire, et l'augmentation de la densité des espèces dans le plasma causées toutes les deux par l'augmentation de la pression. L'augmentation de la densité totale du plasma ne dominerait qu'à partir de 0,5 $l_n$/mn (1,31 mbar).

VI.1.b.3.b - Influence de la puissance micro-onde

La raie $H_\alpha$ dépend fortement de la puissance micro-onde (*fig.VI.15*). Son intensité augmente avec la puissance jusqu'à la saturation de la CCD au-delà de 55 W pour le mélange Ar-5%$H_2$.

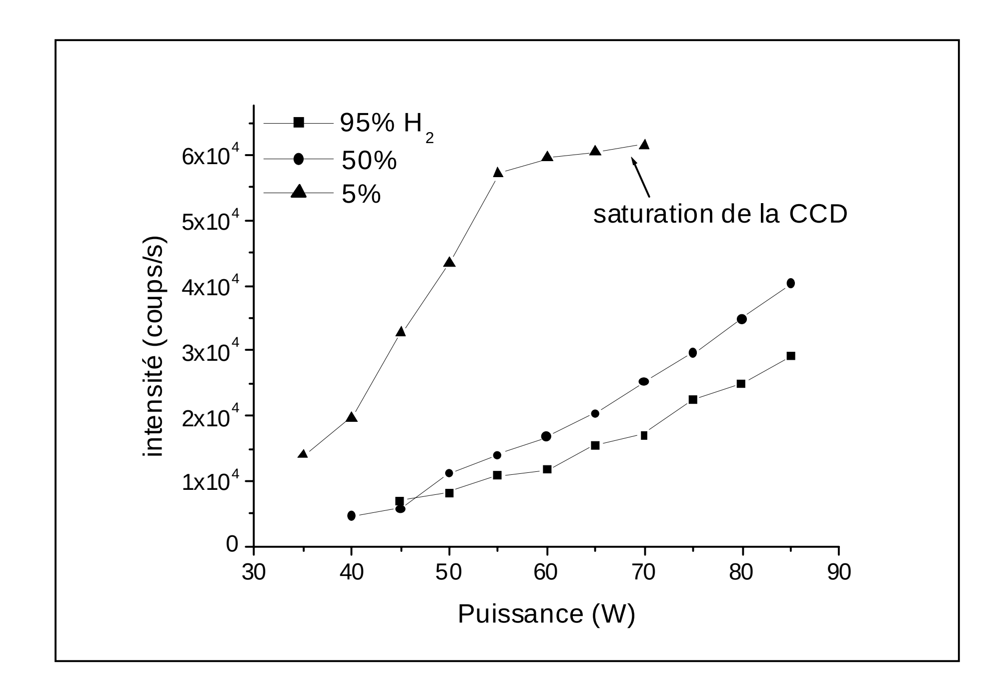



*Fig.VI.15 – Intensité de la raie $H_\alpha$ en fonction de la puissance micro-onde (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn).*

L'observation du rapport $I(H_\alpha)/I(Ar_{2p1})$ dans le mélange à 5% d'hydrogène moléculaire (*fig.VI.16*) montre que la densité d'hydrogène atomique croît avec la puissance. Nous pouvons aussi observer cette augmentation sur la *figure VI.11* pour les faibles pourcentages d'hydrogène dans le mélange à fort débit. Effectivement, plus la puissance micro-onde est élevée et plus la densité des électrons augmente.

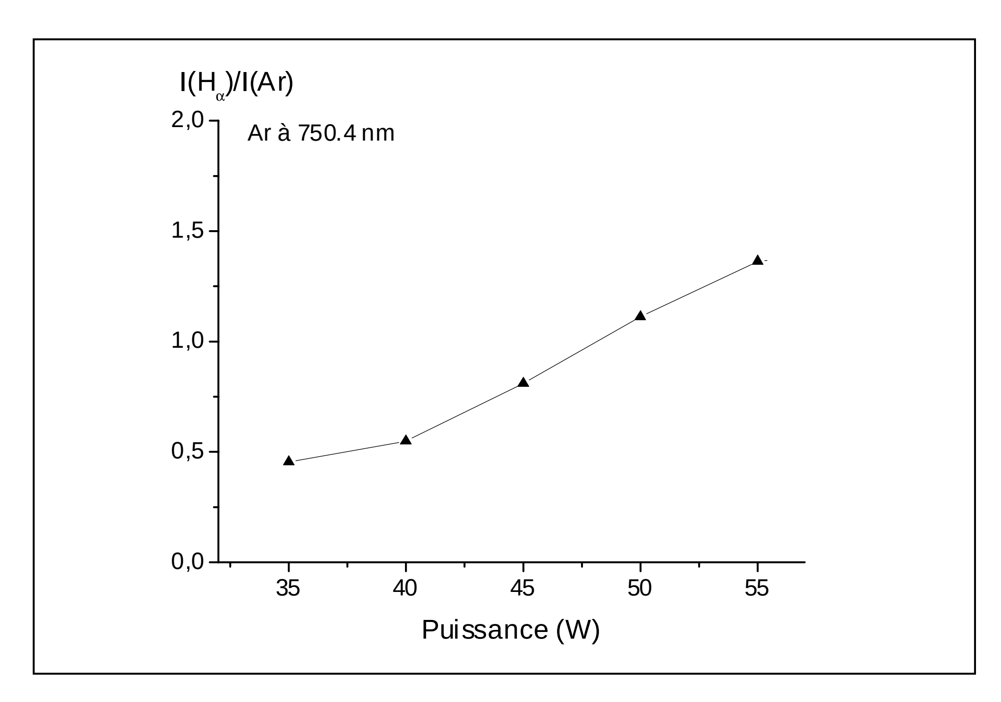



*Fig.VI.16 – Rapport d'intensité $H_\alpha/Ar_{2p1}$ en fonction de la puissance micro-onde dans Ar-5%$H_2$ (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn).*

## VI.2 - Sondes catalytiques – étude de la proche post-décharge

### VI.2.a – Présentation

Une sonde placée dans l'enceinte va nous permettre d'étudier la post-décharge. Cette méthode a déjà été présentée *au paragraphe III.3*. Ces sondes ont été testées au CPAT pour deux mélanges gazeux Ar-$O_2$ et Ar-$H_2$ (de 0 à 100%) [RicG01]. Les premières expériences ont été faites en collaboration avec M. Mozetič qui nous a apporté ses connaissances en la matière.

Pour démarrer un plasma micro-onde majoritaire en hydrogène, il faut délivrer beaucoup de puissance, puis ensuite la redescendre à la valeur voulue. Ceci va notablement déformer la courbe de réponse de la sonde dans la zone de croissance(*fig.III.3*) et il est préférable d'utiliser la pente à l'extinction.

Nous avons tout d'abord utilisé le taux de recombinaison à la surface du nickel fourni par M. Mozetič : $\gamma$ = 0,16 pour l'hydrogène. Celui-ci semble très élevé si on se rapporte à la littérature. Mais, il faut prendre en compte le fait que la surface est activée lors des mesures,

ce qui augmente fortement la recombinaison. Les valeurs numériques des éléments permettant de résoudre *l'équation III.18* sont les suivantes :

$\langle v \rangle$ = 2500 m/s et W = 4,45 eV pour l'hydrogène, r = 1 mm, M = $5{,}6.10^{-6}$ kg et $c_p$ = 444 J/kgK pour le disque en nickel.

Les mesures seront systématiquement reproduites trois fois, et nous en prendrons la moyenne.

### VI.2.b – Mise en place

Les premiers essais ont été effectués en post-décharge lointaine (*cf.I.2.d*) avec un plasma d'hydrogène pur, pour différents débits de gaz et différentes puissances. Tout d'abord, nous n'obtenons pas de courbes interprétables à cause de la trop faible augmentation de la température du disque de nickel. De plus, le palier correspondant à l'équilibre thermique n'est plus stable mais décroît rapidement dans le temps. Selon M. Mozetič, il y aurait trop de recombinaisons dans le tube coudé menant le gaz de la décharge au point de mesure. Effectivement, nous remarquons que le coude chauffe fortement quand le plasma fonctionne. Nous pouvons penser que plus la température augmente à cet endroit, plus le phénomène de recombinaison sur la paroi est grand; et que plus ce nombre des recombinaisons est important sur la surface, plus celle-ci chauffe. Cet effet va rendre la post-décharge non stationnaire. Le coude est alors enlevé et la décharge est mise en direct sur le réacteur. Le réacteur est alors monté en configuration de post-décharge proche (*cf.I.2.d*).

### VI.2.c - Résultats obtenus avec la sonde catalytique

#### VI.2.c.1 – Dans l'hydrogène pur

Les résultats en post-décharge proche d'un plasma d'hydrogène pur sont reportés sur la *figure VI.17*. Le débit de gaz qui, rappelons le, est corrélé à la pression n'a pas une influence importante sur la valeur de la densité des atomes d'hydrogène pour des pressions allant de 0,1 à 0,85 mbar. Les résultats obtenus au *paragraphe VI.1.b.3.a* dans le plasma Ar-$H_2$ ne montraient, dans cette gamme de pression, qu'une faible influence (*fig.VI.14*) qui peut devenir indétectable en post-décharge du fait des phénomènes actifs pendant le transport des espèces

et de la sensibilité de la sonde. La densité atomique sondée augmente avec la puissance micro-onde. Sur l'échelle en puissance disponible sur notre appareillage (40 à 150 W), nous obtenons une variation de $5.10^{20}$ à $2,3.10^{21}$ $m^{-3}$ d'hydrogène atomique à partir d'un plasma d'hydrogène pur (*fig.VI.17*).

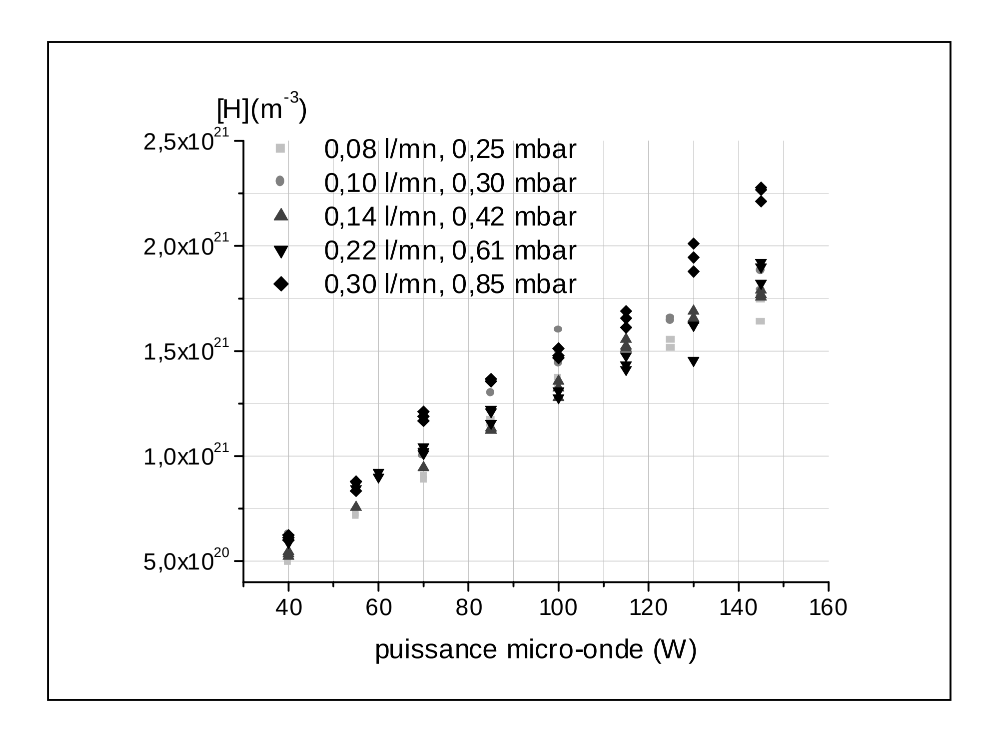



*Fig.VI.17 – Densité d'hydrogène atomique en post-décharge proche d'un plasma d'hydrogène pur en fonction de la puissance micro-onde (avec la sonde).*

Remarquons sur la *figure VI.17*, les quatre densités absolues suivantes mesurées pour un débit de 0,3 $l_n$/mn utilisé lors des précédentes expériences :

| P (W) | 40 | 55 | 70 | 85 |
|---|---|---|---|---|
| [H] ($m^{-3}$) | $6,11.10^{20}$ | $8,78.10^{20}$ | $1,19.10^{21}$ | $1,36.10^{21}$ |
| [H]/2[$H_2$] | 1,5% | 2,1% | 2,9% | 3,3% |

*Tab.VI.6 – Mesures par sondes catalytiques pour$H_2$ pur (0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar).*

Le débit de 0,3 $l_n$/mn imposant une pression de 0,85 mbar dans le réacteur induit alors, au lieu de mesure de la sonde, une densité totale d'espèces de $2,05.10^{22}$ $m^{-3}$. Nous pouvons donc en tirer le taux de dissociation de l'hydrogène [H]/2[$H_2$] (*Tab.VI.6*).

VI.2.c.2 – Dans les mélanges Ar-$H_2$

La sonde catalytique est maintenant utilisée dans les mélanges Ar-$H_2$ en reproduisant les mêmes variations de paramètre que pour l'étude spectroscopique du plasma. En post-décharge lointaine, alors que nous n'arrivons pas à obtenir de signal, celui-ci apparaît faiblement lorsque nous utilisons un mélange Ar-5%$H_2$. En post-décharge proche, pour des mélanges Ar-5%$H_2$, en fonction de la puissance, une croissance analogue à celle de l'hydrogène pur (*fig.VI.18*) est observée. Il est à nouveau visible que le changement de débit de 0,6 à 1,05 $l_n$ n'a pas beaucoup d'influence sur la densité d'hydrogène atomique (*fig.VI.14*).

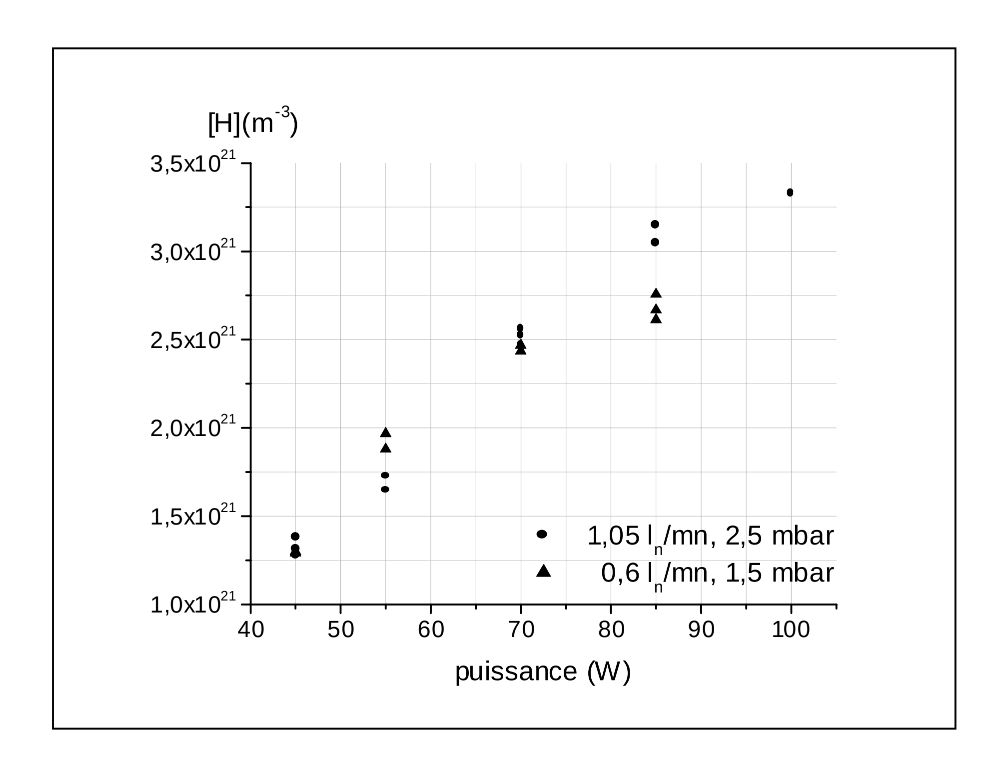



*Fig.VI.18 – Densité d'hydrogène atomique en fonction de la puissance micro-onde pour deux mélanges Ar-5%$H_2$.*

Les *figures VI.19 et VI.20* illustrent la variation de la densité d'hydrogène atomique en post-décharge en fonction de la quantité d'hydrogène dans le mélange pour deux débits de gaz déjà utilisés au *paragraphe VI.1.b.2*. Pour 0,3 $l_n$/mn, une forte chute de la densité d'atomes d'hydrogène est observée (*fig.VI.19*) pour les fortes quantités d'hydrogène moléculaire dans le mélange, et un maximum se dessine à 5%. Cette observation rappelle le résultat obtenu par SEO au niveau du plasma (*cf.VI.1.b.2.a*). De même, pour de forts débits de gaz (*fig.VI.20*), nous retrouvons un résultat analogue à l'étude spectroscopique.

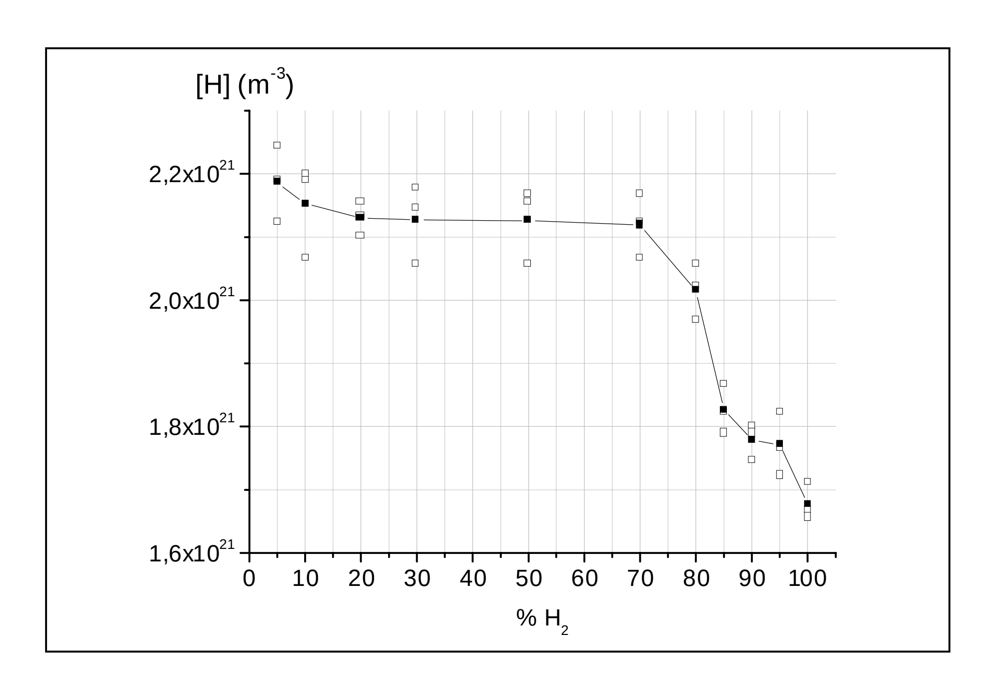



*Fig.VI.19 – Densité d'hydrogène atomique "sondée" en post-décharge proche en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange (0,85 mbar, 0,3 $l_n$/mn, 50 W).*

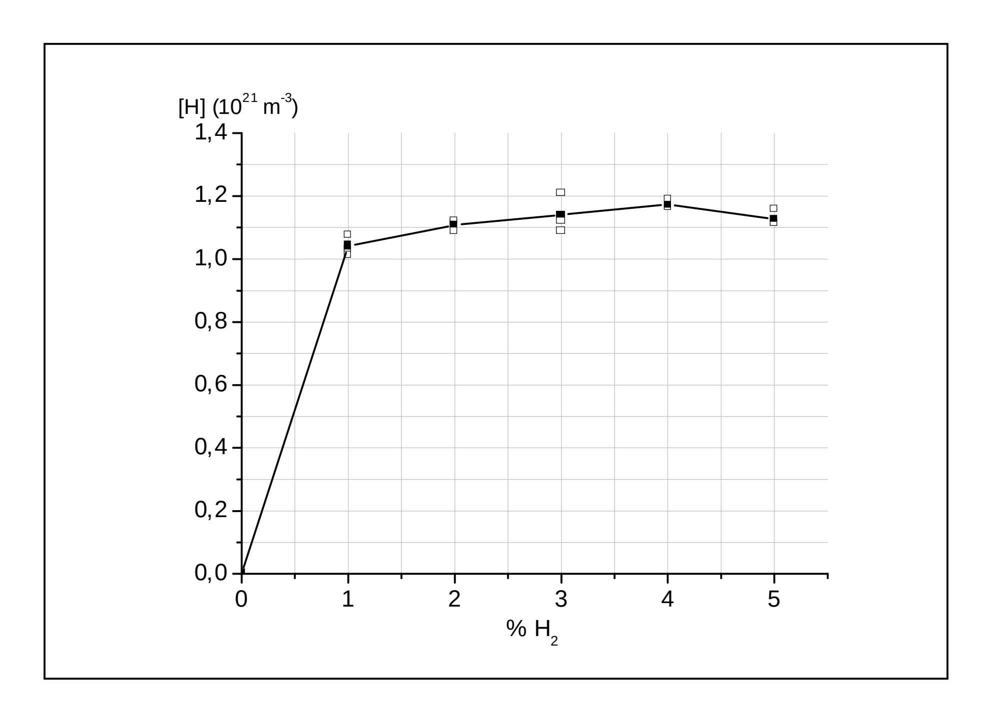



*Fig.VI.20 – Densité d'hydrogène atomique ''sondée'' en post-décharge proche en fonction de faibles pourcentages d'hydrogène dans le mélange (7,24 mbar, 3 $l_n$/mn, 50 W).*

En regardant de plus près les valeurs absolues, il y a $2{,}2.10^{21}$ $m^{-3}$ d'atome d'hydrogène dans le mélange Ar-5%$H_2$ pour un débit de 0,3 $l_n$/mn alors qu'à la pression correspondante (0,85 mbar) nous ne pouvons avoir qu'un maximum d'atome égal à 2×5% de la densité totale soit $2.10^{21}$ $m^{-3}$. Les valeurs absolues des densités sondées dans les mélanges Ar-$H_2$ sont donc

sujettes à caution. Quoi qu'il en soit, l'analogie des comportements de la décharge et de la post-décharge montre que ces mesures par sonde sont intéressantes en terme de densité relative.

## VI.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$H_2$

Dans ce chapitre, nous suivons dans le plasma, par SEO, les émissions d'argon à 750,4 nm, d'hydrogène atomique à 656,3 nm et d'hydrogène moléculaire autour de 610 nm et 463 nm. La comparaison des comportements théoriques des rapports de ces émissions, avec ceux observés expérimentalement, accroît notre connaissance des phénomènes réactionnels amenant à la création d'hydrogène atomique excité H(n=3). L'excitation dissociative de la molécule d'hydrogène aboutissant à l'atome excité H(n=3) est prépondérante dans les mélanges à fort taux d'hydrogène moléculaire dans les mélanges Ar-$H_2$. En contre partie, dans les mélanges à faible taux d'hydrogène moléculaire, c'est l'excitation directe de l'atome d'hydrogène à son état fondamental qui prédomine. Dans ce cas, il est possible d'associer la densité relative d'hydrogène atomique au rapport des émissions de l'atome d'hydrogène sur celles de l'argon.

$$[H] \propto (1-x)\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}P \qquad \textit{(eq.VI.9)}$$

pour x < 0,2 dans Ar-$H_2$

$$\text{avec } x = \frac{[H_2]}{[H_2]+[Ar]}$$

Nous constatons alors que le maximum d'atomes d'hydrogène est obtenu pour des mélanges Ar-x$H_2$ où x est inférieur à 10%. Dans les conditions expérimentales les plus utilisées au cours de cette étude (0,3 $l_n$/mn, 0,85 mbar), les mesures par SEO sur le plasma et par sonde catalytique en post-décharge marquent un maximum d'hydrogène atomique pour le mélange Ar-5%$H_2$. Pour de nouvelles conditions où le débit et la pression sont augmentés (3 $l_n$/mn,

7,24 mbar), le maximum est visible pour des mélanges où x est inférieur à 5%. D'ailleurs, lors des traitements de surface effectués au *chapitre X*, un mélange Ar-2%$H_2$ sera utilisé.

# Chapitre VII – Etude du mélange Ar-$H_2$-$H_2O$

L'impureté la plus fréquente dans les appareillages fonctionnant sous vide primaire est l'humidité. La dissociation de la molécule d'eau en milieu plasmagène crée des atomes d'hydrogène. La présence de la moindre particule d'eau va alors être une source supplémentaire d'hydrogène atomique. Afin d'analyser l'action de l'eau sur la cinétique du plasma, nous étudierons d'abord le mélange binaire Ar-$H_2O$. Nous analyserons ensuite l'influence de la présence de vapeur d'eau dans le mélange ternaire Ar-$H_2$-$H_2O$ sur la création d'hydrogène atomique.

## VII.1 - SEO pour les mélanges Ar-$H_2O$

### VII.1.a – Etude des phénomènes d'excitation

#### VII.1.a.1 – Analyse de l'excitation électronique

Nous retrouvons ici les *réactions VI.a et VI.d* (*cf.VI.1.a.1*) :

$$e + Ar \xrightarrow{k_e^a} e + Ar^* \qquad \textit{(rct.VI.a)}$$

$$e + H \xrightarrow{k_e^d} e + H^* \qquad \textit{(rct.VI.d)}$$

en y ajoutant les réactions d'excitation électronique concernant la vapeur d'eau :

$$e + H_2O \xrightarrow{k_e^e} e + OH + H^* \qquad \textit{rct.VII.e}$$

$$e + H_2O \xrightarrow{k_e^f} e + OH^* + H \qquad \textit{rct.VII.f}$$

$$e + H_2O \xrightarrow{k_e^g} e + OH^* + H^* \qquad \textit{rct.VII.g}$$

$$e + OH \xrightarrow{k_e^h} e + OH^* \qquad \textit{rct.VII.h}$$

Par recombinaison des atomes d'hydrogène dans le plasma, il est possible de créer des molécules d'hydrogène $H_2$. De ce fait, il faudrait tenir compte de l'excitation dissociative de cette molécule dans les processus de formation des atomes excités d'hydrogène. Hors ici, s'il y a recombinaison, elle ne devrait former que très peu de molécules $H_2$. Or, il a été mentionné dans le *chapitre VI* que cette réaction n'entre en jeu que pour des mélanges Ar-$H_2$ majoritaires en hydrogène moléculaire. De plus, en SEO, les émissions d'hydrogène moléculaire les plus intenses situées entre 600 et 640 nm (*fig.V.8*) ne sont pas visibles dans le spectre du plasma Ar-$H_2O$. L'excitation dissociative de $H_2$ n'est donc pas retenue dans la cinétique du mélange Ar-$H_2O$.

Le *tableau VII.1* regroupent les valeurs trouvées dans la littérature pour les excitations qui nous concernent :

| | produits | seuil (eV) | section efficace maximale ($10^{-23}$ $m^2$) |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ + e | $OH(A^2\Sigma^+) + H(1s)$ (*rct.f*) | 9,7 | 90 [Ben97] |
| | $OH(X^2\Pi) + H(n=3)$ (*rct.e*) | 17,8 | 4 [Ben97] |
| | $OH(X^2\Pi) + H(n=4)$ (*rct.e*) | 18,6 | 6,5 [Ben97] |
| | $OH(A^2\Sigma^+) + H(n=4)$ (*rct.g*) | 21,94 [Mül93] | |
| $OH(X^2\Pi)$ + e | $OH(A^2\Sigma^+)$ (*rct.h*) | 4,05 | |

*Tab.VII.1 – Excitations dissociatives sur l'eau.*

L'énergie nécessaire à la *réaction VII.g* est trop élevée pour que celle-ci contribue à la création des espèces excitées H(n=3) et $OH(A^2\Sigma^+)$. On constate dans le *tableau VII.1* que la *réaction VII.e* a un seuil d'excitation plus élevé que celui de la *VII.f*. De plus, la section efficace de la *réaction VII.e*, maximale pour des énergies proches de 100 eV [Ben97], est plus faible que la

section efficace de la *réaction VII.f*, maximale pour 17 eV [Ben97]. Tout porte donc à penser que la *réaction VII.f* est prépondérante sur les *réactions VII.e et VII.g*.
L'espèce excitée H(n=3) sera donc principalement formée à partir du fondamental H(1s) (*rct.VI.d*) et non directement à partir de l'excitation dissociative de la molécule d'eau.

La cinétique nous donne donc les équations suivantes :

- $$\frac{d[H^*]}{dt} = n_e[H]\,k_e^d - [H^*]\,\nu_p^{H^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad I_{H^*} \propto [H^*] = \frac{n_e[H]\,k_e^d}{\nu_p^{H^*}} \qquad \textit{eq.VII.1}$$
- $$\frac{d[OH^*]}{dt} = n_e\left([H_2O]\,k_e^f + [OH]k_e^h\right) - [OH^*]\,\nu_p^{OH^*} = 0$$

$$\Rightarrow \quad I_{OH^*} \propto [OH^*] = n_e \frac{[H_2O]k_e^f + [OH]k_e^h}{\nu_p^{OH^*}} \qquad \textit{eq.VII.2}$$

- Comme dans les mélanges Ar-$H_2$ $\Rightarrow$ $$I_{Ar^*} \propto [Ar^*] = \frac{n_e[Ar]\,k_e^a}{\nu_p^{Ar^*}} \qquad \textit{eq.VII.3}$$

Sont alors obtenus les rapports d'intensité suivants :

$$\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H^*]}{[Ar^*]} = \frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{H^*}} \frac{k_e^d}{k_e^a} \frac{[H]}{[Ar]} \quad \text{et} \quad \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[OH^*]}{[Ar^*]} = \frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{OH^*}} \frac{[H_2O]k_e^f + [OH]k_e^h}{[Ar]\,k_e^a} \qquad \textit{eq.VII.4 et 5}$$

[i] représente la densité d'espèces i, $\nu_p^i$ la fréquence de pertes de l'espèce i, , $k_e^n$ le taux de collisions électroniques représentant la réaction n et $n_e$ la densité électronique.

La densité d'hydrogène atomique est donc directement reliée au rapport des intensités émises par H(n=3) et Ar(4p,2p$_1$) et à la pression partielle d'argon $p_{Ar}$, si nous considérons les rapports des fréquences et des taux d'excitation constants :

$$[H] \propto \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} p_{Ar}\text{, quel que soit } y = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[Ar]}. \qquad \textit{eq.VII.6}$$

En ce qui concerne *l'équation VII.5*, deux cas limites vont se présenter.

$$\text{cas 1 - } [H_2O]k_e^f >> [OH]k_e^h \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H_2O]}{[Ar]} \qquad \textit{eq.VII.7}$$

$$\text{cas 2 - } [H_2O]k_e^f << [OH]k_e^h \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[OH]}{[Ar]} \Rightarrow [OH] \propto \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} p_{Ar} . \qquad \textit{eq.VII.8}$$

VII.1.a.2 – Action des métastables d'argon

Les métastables d'argon peuvent aussi dissocier la molécule d'eau par transfert d'excitation. Toutefois, ils ne pourront pas créer H(n=3) qui nécessite 12,09 eV à partir du fondamental H(n=1) (*cf.VI.1.a.2*). Ils pourront par contre produire par excitation dissociative $OH(A^2\Sigma^+)$ qui ne nécessite que 4,05 eV. Rappelons que les énergies potentielles des métastables d'argon $^3P_0$ et $^3P_2$ sont respectivement égales à 11,72 et 11,54 eV.
L'action de ces métastables est détaillée dans *l'annexe*.

VII.1.a.3 – Facteurs de pertes

Comme il a été fait pour les mélanges $Ar\text{-}H_2$, nous allons maintenant prendre en compte les pertes radiatives et par quenching pour les espèces excitées $Ar(4p,2p_1)$, H(n=3) et $OH(A^2\Sigma^+)$.

| espèce excitée | quencher | constante de réaction ($10^{-16}$ $m^3s^{-1}$) |
|---|---|---|
| H(n=3) | Ar | $4{,}6.10^{-16}$ [Rou94] |
| | $H_2O$ | $1{,}1.10^{-14}$ [Bit88] |
| $OH(A^2\Sigma^+)$ | Ar | $8{,}8.10^{-20}$ [Leb81] |
| | $H_2O$ | $5{,}6.10^{-16}$ [Leb81] |
| $Ar(4p,2p_1)$ | Ar | $1{,}6.10^{-17}$ [Fra98] |
| | $H_2O$ | $\approx 10^{-16}$ (ordre de grandeur du quenching de $Ar_m$ [Vel78]) |

*Tab.VII.3 – Taux de quenching de l'argon et de l'eau sur les espèces excitées $Ar(4p,2p_1)$, H(n=3) et $OH(A^2\Sigma^+)$.*

| état émetteur | état produit | fréquence de perte radiative ($10^6$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|
| H(n=3) | H(n=2) | 43,6 [Gic98] |
| $OH(A^2\Sigma^+)$ | $OH(X^2\Pi)$ | 1,25 [Leb81] |
| $Ar(4p,2p_1)$ | $Ar(4s,1p_1)$ | 47,2 [Gic98] |

*Tab.VII.4 – Fréquences de perte radiative des espèces excitées H(n=3), $OH(A^2\Sigma^+)$ et $Ar(4p,2p_1)$.*

Nous obtenons alors les fréquences de perte suivantes :

$$\nu_p^{H^*} = \nu_r^{H^*} + \left(k_Q^{H^*/Ar} + Y\,k_Q^{H^*/H_2O}\right)[Ar] \qquad eq.VII.9$$

$$\nu_p^{OH^*} = \nu_r^{OH^*} + \left(k_Q^{OH^*/Ar} + Y\,k_Q^{OH^*/H_2O}\right)[Ar] \qquad eq.VII.10$$

$$\nu_p^{Ar^*} = \nu_r^{Ar^*} + \left(k_Q^{Ar^*/Ar} + Y\,k_Q^{Ar^*/H_2O}\right)[Ar] \qquad eq.VII.11$$

$Y = \dfrac{[H_2O]}{[Ar]}$ et $k_Q^{i/M}$ est le taux de réaction du quenching de l'espèce M sur l'espèce excitée i..

Les *tableaux VII.3 et 4* donnent les valeurs des constantes et des fréquences rentrant en jeu dans ces phénomènes de perte.

Alors que la fréquence de quenching est du même ordre que la fréquence de perte radiative pour les espèces H(n=3) et $OH(A^2\Sigma^+)$, elle est très inférieure à celle-ci pour l'état excité $Ar(4p,2p_1)$ (*fig.VII.1*).

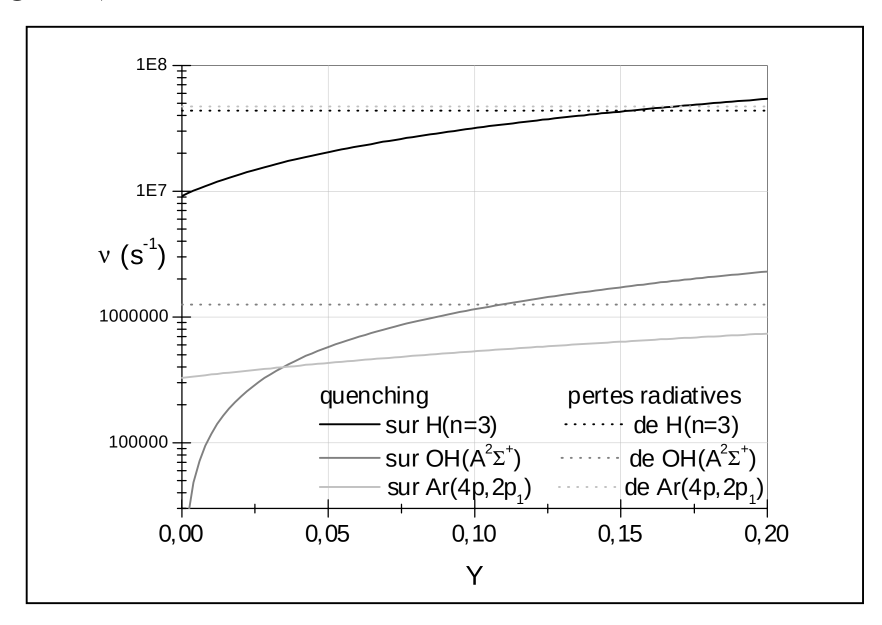



*Figure VII.1 – Fréquences de perte des espèces excitées $Ar(4p,2p_1)$, H(n=3) et $OH(A^2\Sigma^+)$ en fonction de la composition du mélange Ar-$H_2O$.*

Remarque : Par la suite, les expériences seront menées à pression partielle d'argon constante et pression partielle de vapeur d'eau variable. La densité d'argon est donc connue : [Ar] = $2,05.10^{22}$ $m^{-3}$ pour $p_{Ar}$ = 0,85 mbar.

Les rapports des fréquences de perte considérés comme constants dans l'étude théorique précédente (*eq.VII.4 et 5*) dépendront, comme le montre la *figure VII.2*, de la composition du mélange où les réactions de quenching prennent part au schéma réactionnel.

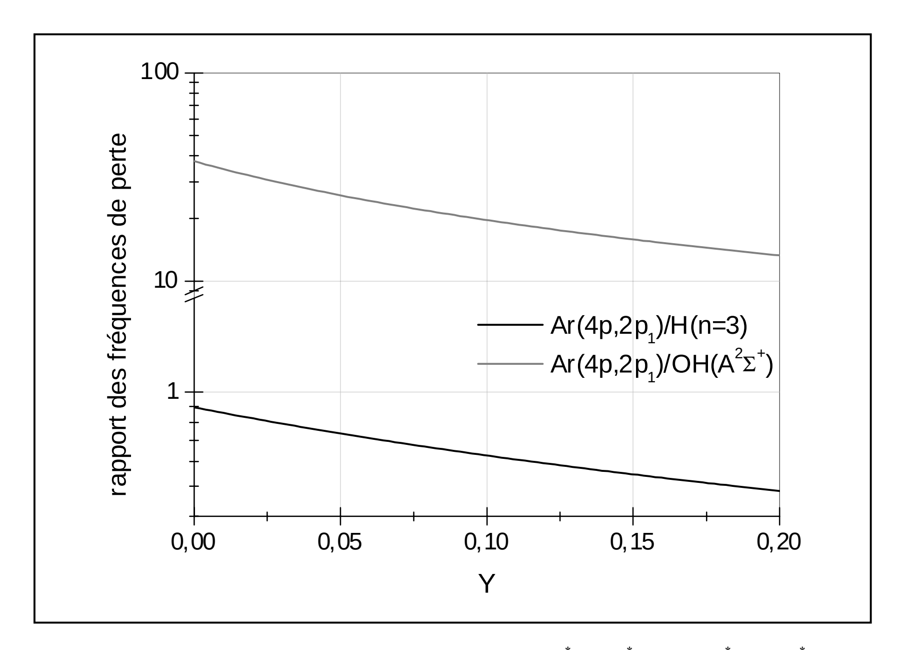



*Fig.VII.2 – Rapports des fréquences de perte* $\nu_p^{Ar^*}/\nu_p^{H^*}$ *et* $\nu_p^{Ar^*}/\nu_p^{OH^*}$ *en fonction de la composition du mélange Ar-$H_2O$.*

### VII.1.b – Résultats expérimentaux

#### VII.1.b.1 – Etude de l'émission

Les observations concernant les émissions du mélange Ar-$H_2$ sont réutilisées (*cf.VI.1.b.1*). Le spectre obtenu est semblable, seules les bandes de OH s'ajoutent. La bande de OH située dans l'UV (306 à 315 nm, au premier ordre) est moins bien définie que son émission au second ordre (les écarts entres raies étant doublés). De plus, le second ordre est dans la gamme spectrale qui ne nécessite pas de correction d'après la réponse du réseau (*cf.V*).

Cette étude est menée à partir du second ordre et l'émission mesurée sera la tête de bande $R_1$ (*cf.V*).

VII.1.b.2 – Mesure du taux d'humidité

L'appareillage utilisé pour intégrer de la vapeur d'eau aux mélanges gazeux est présenté dans le *paragraphe I.2.b*. Une fois que le mélange gazeux humidifié est créé, l'hygromètre permet d'obtenir la pression partielle de la vapeur d'eau $p_v$, et la jauge de pression placée au même lieu de mesure donne la pression totale de gaz P. Le taux d'humidité y, défini au *paragraphe III.4.c* (*eq.III.20*), est ainsi obtenu :

$$y = \frac{p_v}{P} = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[Ar]}. \qquad eq.VII.12$$

Durant les expériences pour lesquelles le taux d'humidité évolue, le débit de gaz vecteur (Ar) est maintenu constant lors de l'ajout de la vapeur d'eau. La pression partielle d'argon $p_{Ar}$ reste constante mais la pression totale P varie.
L'incertitude sur la mesure de température de rosée au niveau de l'hygromètre est de ±0,03 °C, ce qui, dans la gamme de pressions partielles obtenues lors des expériences, a une influence sur le millième de la valeur du y.
Nous avons introduit au *paragraphe VII.1.a.3* le rapport Y = $[H_2O]/[Ar]$. Il s'ensuit alors $Y = \frac{y}{1-y}$.

VII.1.b.3 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels

D'après l'*équation VII.6*, à pression partielle d'argon constante et en considérant les rapports des taux de réaction et des fréquences de perte constants, l'évolution de la densité relative des atomes d'hydrogène est proportionnelle au rapport d'intensité $I(H_\alpha)/I(Ar_{2p1})$, indépendamment du taux d'humidité. Son évolution en fonction du taux d'humidité est représentée sur la *figure VII.3* pour différentes puissances micro-ondes. On observe que la densité des atomes d'hydrogène diminue avec l'apport en vapeur d'eau. Ce comportement est

analogue à celui constaté lors d'apports en hydrogène moléculaire dans le mélange Ar-$H_2$ au *paragraphe VI.1.b.2.a* (*fig.VI.7*).

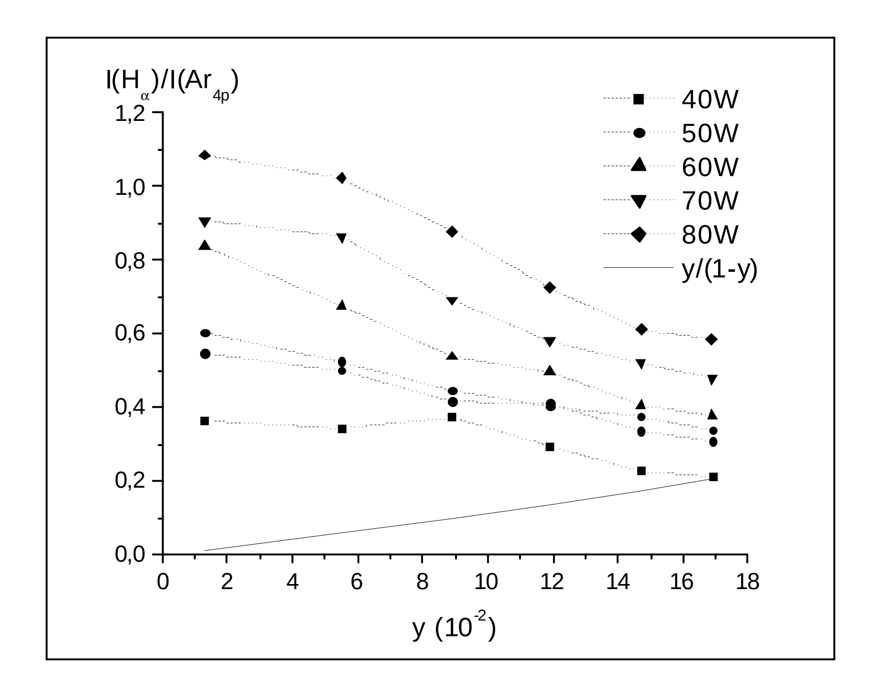



*Fig.VII.3 – Rapport des intensités $H_\alpha/Ar_{2p1}$ en fonction du taux d'humidité dans l'argon, (0,3 $l_n$/mn, 0,85 à 0,98 mbar, au gap).*

Si la création de H(n=3) par excitation dissociative sur $H_2O$ (*rct.VII.e*) avait été prise en compte dans le schéma réactionnel, il y aurait eu deux cas possibles pour *l'équation VII.4* qui s'écrirait alors :

$$\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H^*]}{[Ar^*]} = \frac{[H]\,k_e^d + [H_2O]\,k_e^e}{[Ar]\,k_e^a}\,\frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{H^*}} \qquad eq.VII.13$$

avec les deux cas limites :

$$\text{cas 1} - [H_2O]\,k_e^e >> [H]\,k_e^d \quad \Rightarrow \quad \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H_2O]}{[Ar]} = Y = \frac{y}{1-y} \qquad eq.VII.14$$

$$\text{cas 2} - [H_2O]\,k_e^e << [H]\,k_e^d \quad \Rightarrow \quad \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H]}{[Ar]} \qquad (eq.VII.6)$$

La *figure VII.3* montre que les évolutions du rapport I($H_\alpha$)/I($Ar_{2p1}$) et du terme y/(1-y) sont inversées. Le cas 1 peut donc être rejeté (*eq.VII.14*) confirmant la prépondérance de la

création des atomes excités H(n=3) à partir de l'excitation de l'état fondamental H(n=1) et non à partir de l'excitation dissociative de l'eau déjà démontrée lors de l'analyse des taux et seuils de réaction au *paragraphe VII.1.a.1*.

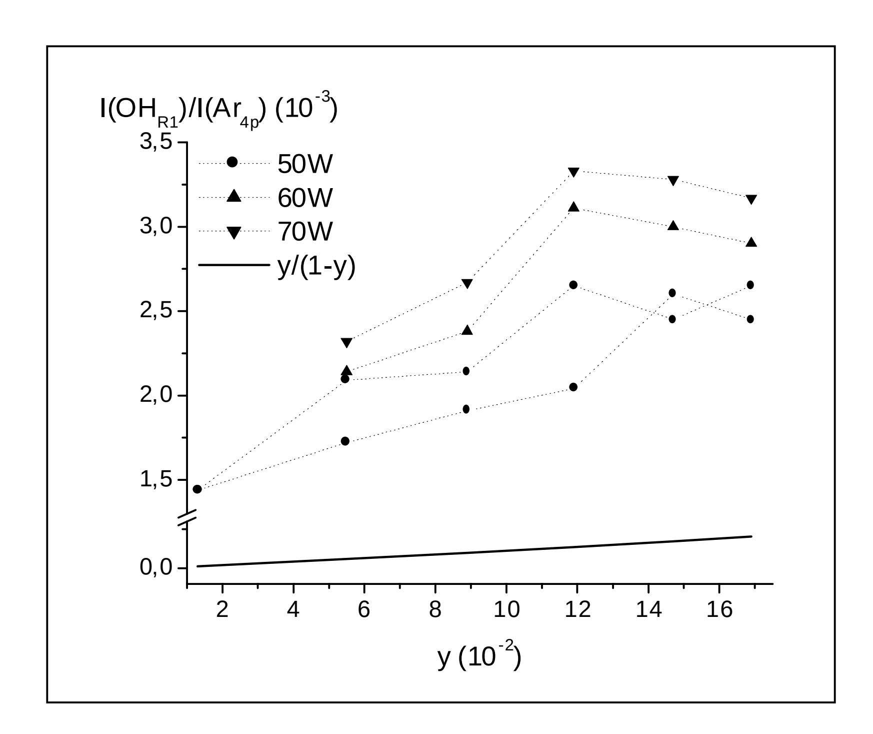



*Fig.VII.4 - Rapport des intensités $OH_{R1}/Ar_{2p1}$ en fonction du taux d'humidité dans l'argon (0,3 $l_n$/mn, 0,85 à 0,98 mbar, au gap).*

Par contre, le rapport $I(OH_{R1})/I(Ar_{2p1})$ évolue d'une façon plus proche de y/(1-y) (*fig.VII.4*). Il semble tout de même difficile de rattacher à ce comportement le cas cinétique 1 ou le cas 2 présentés au *paragraphe VII.1.a.1* (*eq.VII.7*) ou dans *l'annexe* (*eq.A.4 et 7*).

Il ne sera donc pas possible de suivre la densité relative des molécules OH par le rapport des intensités des émissions $OH_{R1}/Ar_{2p1}$.

Il est remarquable ici aussi que la prise en compte de l'influence du quenching (*cfVII.1.a.3*) ne fera que conforter le l'inadéquation des profils de la *figure VII.3* et l'adéquation des profils de la *figure VII.4*.

VII.1.b.4 – Comportement en fonction de la puissance micro-onde

Comme cela se produisait pour le mélange Ar-5%$H_2$ (*fig.VI.16*), la densité relative d'hydrogène atomique pour différents mélanges Ar-$H_2O$, représentée par le rapport d'intensité $H_\alpha/Ar_{4p}$, augmente avec la puissance micro-onde (~ 40 à 80 W) (*fig.VII.5*),

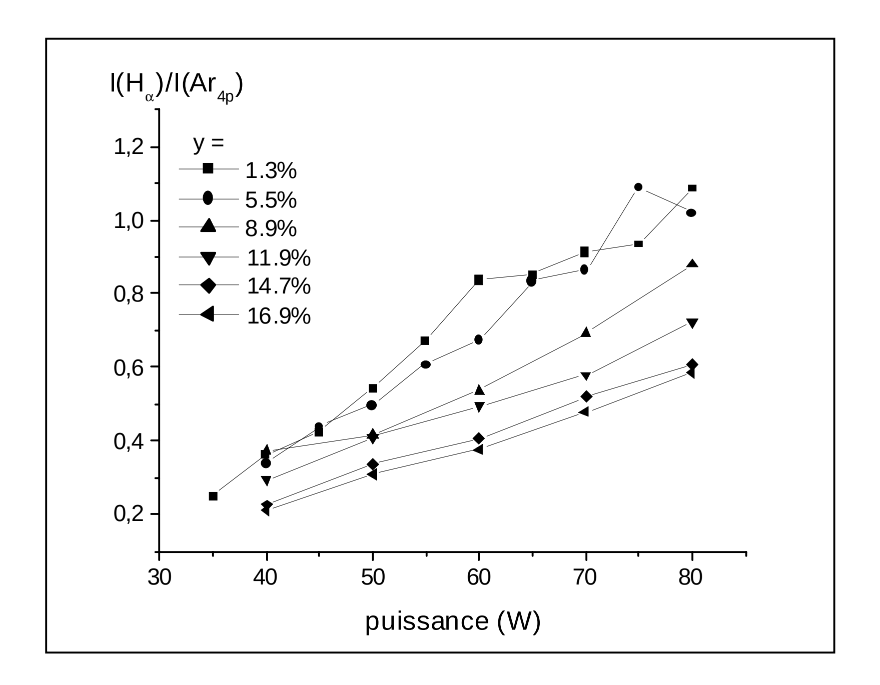



*Fig.VII.5 – Rapport d'intensités $H_\alpha/Ar_{2p1}$ en fonction de la puissance micro-onde pour différents taux d'humidité (0,3 $l_n$/mn, 0,85 à 0,98 mbar, au gap).*

## <u>VII.2 – SEO pour les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$</u>

### VII.2.a – Analyse théorique

A la suite des deux études menées sur les mélanges Ar-$H_2$ et Ar-$H_2O$, on constate que la densité relative des atomes d'hydrogène peut être suivie par l'expression suivante :

$$[H] \propto \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}}[Ar], \; x < 0{,}2, \; \forall y , \qquad \textit{eq.VII.14}$$

où $[Ar] \propto p_{Ar} = (1-x)(p_{Ar} + p_{H_2})$, $Ar^* = Ar(4p,2p_1)$ et $H^* = H(n=3)$,

avec $x = \dfrac{[H_2]}{[H_2]+[Ar]}$ et $y = \dfrac{p_v}{P} = \dfrac{[H_2O]}{[H_2O]+[H_2]+[Ar]}$.

Deux cas d'études expérimentales sont alors considérés :

a) x = 0,05 constant (pour $p_{Ar}$ et $p_{H_2}$ constants) et y varie de 0,04 à 0,18

$$\Rightarrow \quad [H] \propto \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \qquad \textit{(eq.VII.6)}$$

b) y = 0,055 constant, x varie de 0 à 0,2 (pour $(p_{Ar} + p_{H_2})$ constant)

$$\Rightarrow \quad [H] \propto (1-x)\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \qquad \textit{(eq.VI.9)}$$

**VII.2.b – Résultats expérimentaux**

a) Variation de y avec x constant ($p_{Ar}$ et $p_{H_2}$ constants):

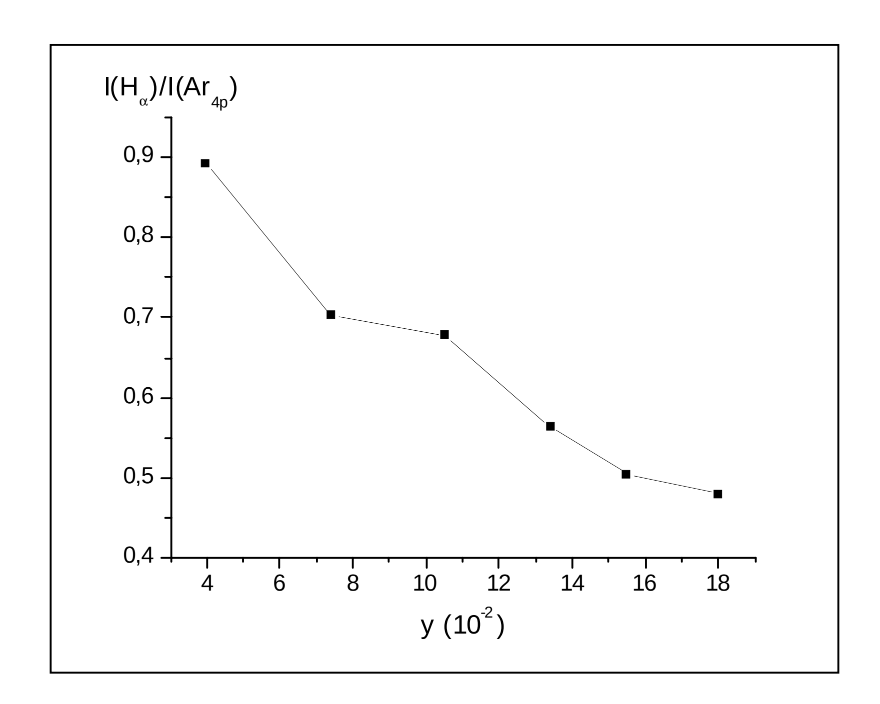



*Fig.VII.6 – Rapport d'intensités $H_\alpha/Ar_{2p1}$ en fonction du taux d'humidité dans un mélange Ar-5%$H_2$ + $H_2O$ (0,3 $l_n$/mn, 0,87 à 0,99 mbar, 70 W, au gap).*

Cette évolution (*fig.VII.6*) est semblable à celle observée dans le mélange Ar-$H_2O$ (*fig.VII.3*). Pour des conditions expérimentales et des réglages optiques identiques, la valeur du rapport d'intensité diminue dans les deux cas d'environ 0,9 à 0,5 pour un y variant de 0,04 à 0,18. L'ajout de 5% d'hydrogène moléculaire semble avoir une influence négligeable sur le rendement en atomes par rapport à celle de l'ajout de vapeur d'eau.

b) Variation de x avec y constant ($(p_{Ar} + p_{H_2})$ et $p_{H_2O}$ constants):

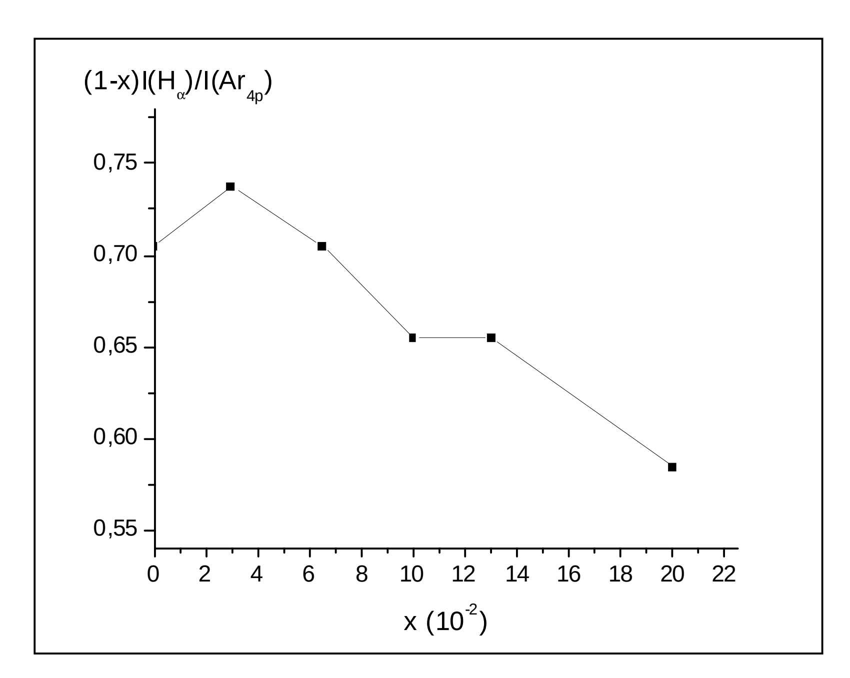



*Fig.VII.7 – (1-x)I($H_\alpha$)/I($Ar_{2p1}$) en fonction de la quantité d'hydrogène dans un mélange Ar-$H_2$ + $H_2O$ (y = 0,055) (0,3 $l_n$/mn, 0,87 mbar, 70W, au gap).*

Le maximum de densité atomique est ici aussi repéré entre 2 et 5% d'hydrogène comme nous avions pu le voir dans le mélange Ar-$H_2$ (*fig.VI.8*). Une concentration élevée d'eau ne devrait donc pas modifier notre choix d'utiliser des mélanges Ar-(2 à 5 %)$H_2$ pour les traitements en post-décharge.

## VII.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$

Les mesures de SEO ont été appliquées aux émissions $H_\alpha$ à 656,3 nm et provenant de l'état excité Ar(4p,2$p_1$) à 750,4 nm. Dans le mélange binaire Ar-$H_2O$, l'excitation directe de

l'hydrogène atomique prime sur l'excitation dissociative de l'eau pour former H(n=3). La densité relative d'hydrogène atomique est alors suivie par SEO grâce à la relation suivante :

$$[H] \propto \frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}} p_{Ar} \quad \text{quel que soit y dans Ar-}H_2O \qquad (eq.VII.6)$$

$$y = \frac{p_v}{P} = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[H_2]+[Ar]}$$

La formule générale permettant de suivre la densité relative d'hydrogène atomique dans les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$ est déduite des résultats du *chapitre VI* et du paragraphe *VII.1*.

$$[H] \propto (1-x)\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}} p_{Ar} \qquad (eq.VII.14)$$

pour x < 0,2 et quel que soit y dans Ar-$H_2$-$H_2O$

$$\text{avec } x = \frac{[H_2]}{[H_2]+[Ar]} \quad \text{et } y = \frac{p_v}{P} = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[H_2]+[Ar]}$$

Dans les mélanges Ar-$H_2$-$H_2O$, l'influence de l'addition de vapeur d'eau joue un rôle plus important que la présence de 5% d'hydrogène moléculaire. Toutefois, le maximum de densité d'hydrogène atomique reste visible pour x compris entre 0,02 et 0,05 comme dans le mélange Ar-$H_2$. La présence possible d'humidité (même en forte quantité) dans un réacteur de post-décharge en flux sous vide primaire ne contredira pas le choix de travailler avec des mélanges Ar-5%$H_2$.

Il est par contre impossible de suivre la densité de monoxyde d'hydrogène par SEO.

# Chapitre VIII – Etude du mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$

Il est intéressant pour des raisons économiques de remplacer le gaz vecteur qui, au début de cette étude, est de l'argon par de l'azote. Cependant, une faible quantité d'argon (1 à 5%) va être maintenue dans le mélange afin de servir d'actinomètre (*cf.III.1*). La création d'hydrogène atomique va d'abord être étudiée dans le mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$. Puis, dans les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$, nous comparerons les rôles joués, dans la création d'hydrogène atomique, par l'addition soit d'eau, soit d'hydrogène moléculaire.

## VIII.1. SEO pour les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$

### VIII.1.a – Etude des phénomènes d'excitation électronique

Nous retrouvons dans ce cas les réactions déjà citées pour le mélange Ar-$H_2$.

$$e + Ar \xrightarrow{k_e^a} e + Ar^* \qquad (rct.VI.a)$$

$$e + H_2 \xrightarrow{k_e^b} e + H + H^* \qquad (rct.VI.c)$$

$$e + H \xrightarrow{k_e^d} e + H^* \qquad (rct.VI.d)$$

On obtient toujours deux cas cinétiques limites en ce qui concerne la création de l'atome d'hydrogène excité H(n=3) :

$$\text{cas 1} - [H_2]\,k_e^c >> [H]\,k_e^d \quad \Rightarrow \quad \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H_2]}{[Ar]} = \frac{X}{a} \qquad eq.VIII.1$$

$$\text{cas 2} - [H_2]\,k_e^c << [H]\,k_e^d \quad \Rightarrow \quad \frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H]}{[Ar]} \qquad eq.VIII.2$$

avec $X = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]}$ et $a = \frac{[Ar]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]}$.

**VIII.1.b – Résultats expérimentaux**

VIII.1.b.1 – Etude de l'émission

Le spectre de l'azote moléculaire couvre une grande partie des zones que nous observons (*cf.V*). Les bandes d'hydrogène moléculaire et la raie d'argon à 750,4 nm ne sont alors plus visibles. Un filtre passe-bande est installé sur la lentille du montage optique qui fait l'image du gap (*fig.VI.4*). Il ne laisse passer que les émissions supérieures à 550 nm, et élimine ainsi le second ordre des bandes d'azote émises entre 300 et 500 nm qui se superposaient au spectre. Le spectre va alors être allégé et il sera possible de mesurer l'intensité de la raie d'argon émise à 811,5 nm. Comme celle à 750,4 nm, elle correspond à une transition 4p vers 4s, mais entre les niveaux $2p_9$ et $1s_5$ ($^3P_2$).

VIII.1.b.2 – Etude expérimentale des phénomènes réactionnels

Plusieurs expériences et modélisations faites avec le mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$ dans des décharges à courant continu sont publiées dans diverses revues [Boc96,Nag94,Tho99…]. Nous retenons plus particulièrement J.C. Thomas [Tho99] qui compare des mesures effectuées par actinométrie (*cf.III.1*) et par mesures LIF (fluorescence induite par laser). L'actinométrie sur H qui correspond à notre deuxième cas cinétique (*eq.VIII.2*) pour une densité d'argon constante est validée pour des mélanges contenant moins de 20% d'hydrogène moléculaire dans l'azote. Dans le cas de la décharge micro-onde du CPAT, des comportements similaires sont observés. Le pourcentage d'argon dans le mélange est maintenu constant, ainsi que le débit total de gaz ($p_{Ar}$ et P constantes).

La *figure VIII.1* montre l'évolution du rapport des intensités $H_\alpha/Ar_{2p9}$ en fonction de la quantité d'hydrogène moléculaire dans le mélange $N_2$-3%Ar-$H_2$. Si cette évolution était semblable à celle de la fonction X/a, cela signifierait que l'excitation dissociative de l'hydrogène moléculaire est prépondérante sur l'excitation directe de l'atome d'hydrogène (cas

1). Or ce n'est pas le cas pour X<14% où l'excitation des atomes d'hydrogène est dominante. Nous retrouvons les résultats du mélange Ar-$H_2$ (*cf.VI.1*).

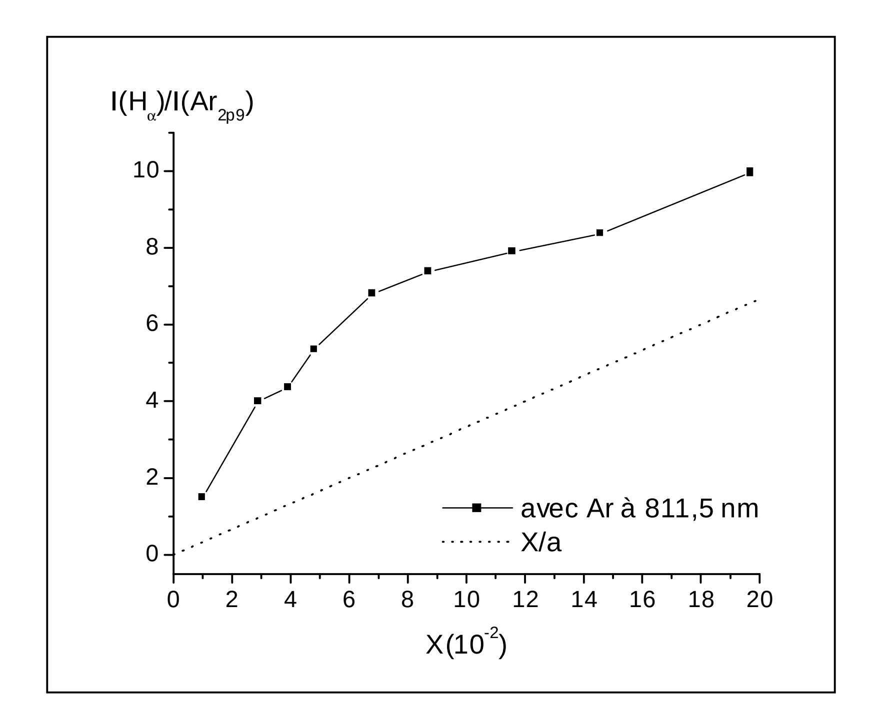



*Fig.VIII.1 – Rapport d'intensité $H_\alpha/Ar_{2p9}$ et évolution de X/a en fonction de la quantité de $H_2$ dans le mélange $N_2$-3%Ar-$H_2$ (0,28 $l_n$/mn, 0,72 mbar, 70 W, au gap).*

Nous observons sur la *figure VIII.1* que la densité relative d'hydrogène atomique, représentée par le rapport d'intensité $H_\alpha$ / $Ar_{2p9}$, augmente avec la quantité d'hydrogène moléculaire dans le mélange. D'après J.C. Thomas [Tho99], la densité relative des atomes d'hydrogène augmente fortement de 0 à 10% d'hydrogène moléculaire dans le mélange conformément à nos résultats et évolue très peu entre 10 et 100%.

VIII.1.b.3 – Comportement en fonction de la puissance

On observe sur la *figure VIII.2* que la densité d'hydrogène atomique augmente avec la puissance (50 à 90 W) de la même façon que pour les autres mélanges déjà étudiés (*fig.VI.16 et VII.5*).

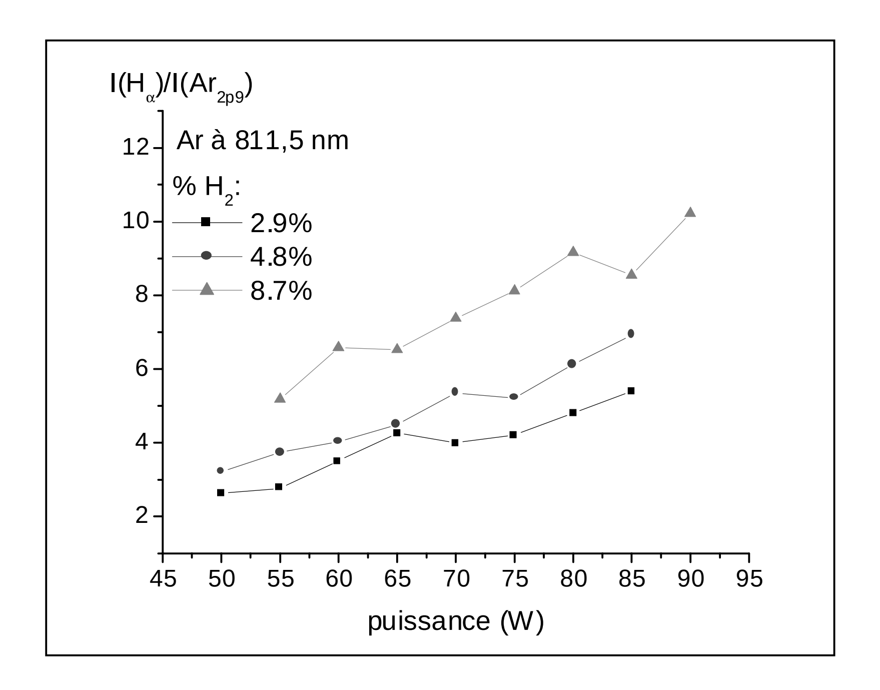



*Fig.VIII.2 – Rapport d'intensité $H_\alpha/Ar_{2p9}$ en fonction de la puissance micro-onde dans $N_2$-3%Ar-$H_2$ (0,28 $l_n$/mn, 0,72 mbar, au gap).*

## VIII.2 – SEO pour les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$

### VIII.2.a – Analyse théorique

D'après les résultats sur le mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$ (*eq.VIII.2*) et sur le mélange Ar-$H_2$-$H_2O$ (*eq.VII.4*), nous pouvons utiliser pour les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ l'équation suivante :

$$\frac{I_{H^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[H]}{[Ar]} \quad \text{pour X < 14\% et quel que soit y} \qquad \textit{eq.VIII.3}$$

avec $X = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]}$ et $y = \frac{p_{H_2O}}{P} = \frac{[H_2O]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]+[H_2O]}$.

### VIII.2.b – Humidification du gaz

L'humidification du mélange se fait maintenant par l'azote dont le circuit est séparé en deux, un barbotant dans l'eau distillée (*cf.I.2.b*). Les deux circuits d'azote rejoignent ceux d'argon et d'hydrogène pour former le mélange étudié et passer dans l'hygromètre. Lors des expériences suivantes, $p_{Ar}$ et $(p_{Ar} + p_{N_2} + p_{H_2})$ sont maintenus constants.

### VIII.2.c – Résultats expérimentaux

Les différents mélanges contenant de l'hydrogène et de l'eau dans l'azote sont comparés sur la *figure VIII.3*. Il est visible que l'ajout de vapeur d'eau est beaucoup plus efficace pour créer des atomes d'hydrogène que 5% d'hydrogène moléculaire. La densité relative d'hydrogène atomique est légèrement plus élevée dans le mélange contenant les 5% d'hydrogène moléculaire et la vapeur d'eau que dans celui contenant uniquement la vapeur d'eau. Ici, la densité d'hydrogène atomique a tendance à augmenter avec l'ajout de vapeur d'eau, contrairement aux mélanges $Ar$-$H_2$-$H_2O$ (*fig.VII.7*).

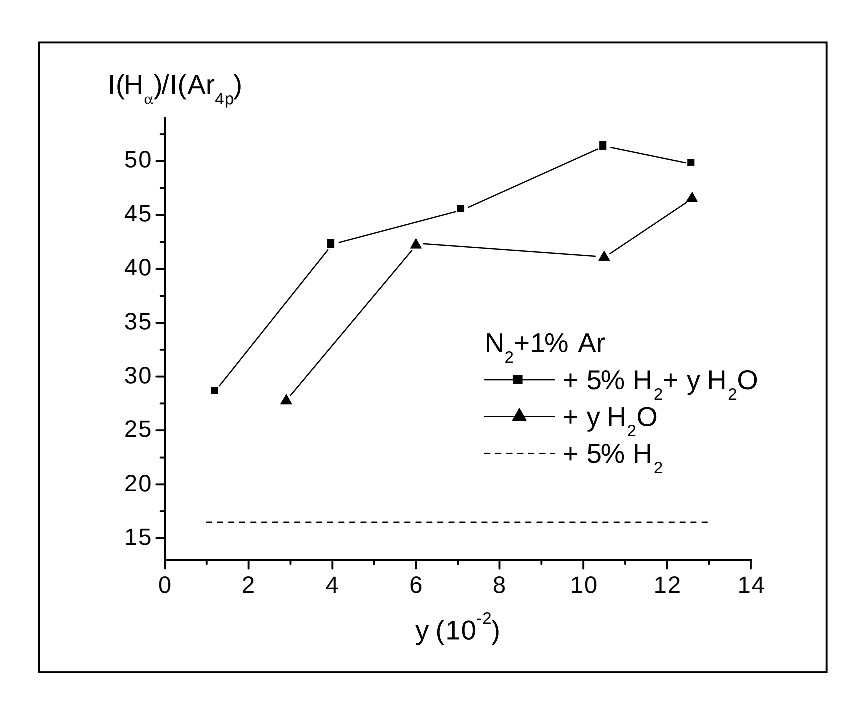



*Fig.VIII.3 – Rapport d'intensité $H_\alpha/Ar_{2p9}$ en fonction de la quantité de vapeur d'eau dans les mélanges $N_2$-1%Ar-5%$H_2$-$H_2O$ (0,29 $l_n$/mn, de 0,85 à 1 mbar, 75 W, au gap).*

## VIII.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$

Il est possible de suivre la densité relative d'hydrogène atomique par SEO dans le mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$ :

$$[H] \propto \frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p9}}} p_{Ar} \qquad \textit{eq.VIII.4}$$

pour X < 0,14 dans $N_2$-(Ar-)$H_2$

$$\text{avec } X = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]}$$

La densité d'hydrogène atomique augmente fortement lorsque la concentration en hydrogène moléculaire évolue de 0 à 10% dans le mélange, puis marque un palier jusqu'à 100% d'hydrogène moléculaire.

Nous retrouvons la même équation que la précédente pour le mélange $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ :

$$[H] \propto \frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p9}}} p_{Ar} \qquad (\textit{eq.VIII.3})$$

pour X < 0,14 et quel que soit y dans $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$

$$\text{avec } X = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]} \text{ et } y = \frac{p_v}{P} = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[H_2]+[Ar]+[N_2]}$$

La densité d'hydrogène atomique augmente avec la concentration de vapeur d'eau. L'ajout de vapeur d'eau est plus efficace que 5% d'hydrogène moléculaire dans l'azote.

# 4$^{ième}$ PARTIE

# Applications pour les traitements en milieu industriel

# Chapitre IX – Etude des post-décharges Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$ sur site industriel

L'utilisation des différents mélanges gazeux étudiés précédemment nécessitait le développement de diagnostics permettant de suivre les densités des espèces atomiques actives créées. Dans le cas des mélanges contenant de l'azote et de l'oxygène, une étude a déjà été menée sur le titrage chimiluminescent dans le réacteur du CPAT [Gai00]. L'intérêt est maintenant d'appliquer ce diagnostic (*cf.III.2*) à l'échelle industrielle dans le réacteur de la SNPE (*cf.I.3*). Deux campagnes de mesure ont été menées sur le site de St Médard en Jalles.

## IX.1 – Titrage chimiluminescent des atomes d'azote

Les paramètres maintenus constants au cours de ces analyses sont : un débit de 7,5 $l_n$/mn et une puissance micro-onde de 600 W à chaque décharge (au nombre de deux, *fig.I.8*). Le *tableau IX.1* donne le résultat des mesures effectuées à la SNPE pour différentes pressions. La densité d'azote atomique augmente avec la pression de 1 à 3 mbar. Cette croissance est due à l'augmentation de la densité totale dans l'enceinte liée à celle de la pression.

Les mêmes densités ont été obtenues lors des deux campagnes de titrage. La *figure IX.1* donne un exemple de courbe issue de la seconde campagne dans l'azote pur à 3 mbar avec le diffuseur (*cf.I.3*) sur l'arrivée de NO, où les émissions de $NO_\beta$ et $NO_2$ sont observées.

| gaz | pression (mbar) | densité d'azote atomique ($10^{20}$ $m^{-3}$) | réacteur |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 1 | 0,9 | SNPE |
| | 2 | 1,4 | |
| | 3 | 2,2 | |
| | 3* | 2,5 | |
| Ar-9%$N_2$ | 6.75** | 3,2 | CPAT |

*arrivée de NO équipée du diffuseur (*cf.I.3*),
**pour 1,2 $l_n$/mn et 50 W, avec l'arrivée de NO sur le dessus de l'enceinte.

*Tab.IX.1 – Densité d'azote mesurée par titrage chimiluminescent dans les deux réacteurs de post-décharge en flux.*

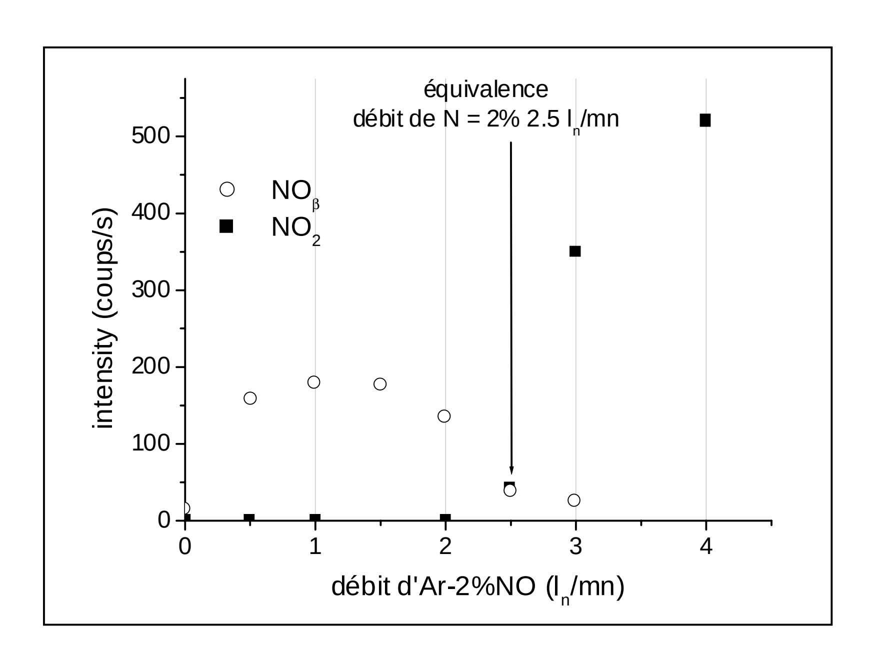



*Fig.IX.1 – Titrage chiminumilescent de l'azote atomique dans $N_2$ (7,5×2 $l_n$/mn, 3 mbar, 600 W).*

## IX.2 - Titrage chimiluminescent des atomes d'oxygène

Dans le *paragraphe III.2*, il est expliqué que le titrage de l'oxygène atomique nécessite deux phases. La première est le titrage des atomes d'azote effectué précédemment, utilisé comme référence. La seconde est enfin le titrage des atomes d'oxygène par l'observation de l'émission de $NO_2$.

Alors qu'il n'y avait pas de différence pour les résultats concernant l'azote entre les deux campagnes de mesures, les valeurs diffèrent en ce qui concerne l'oxygène. Les valeurs de la deuxième campagne sont plus faibles (*cf.tab.IX.2*). Les deux campagnes sont espacées de trois mois pendant lesquels se sont effectués des traitements de matériaux divers. Il semble que l'état des surfaces internes de l'enceinte ait changé lors de ces traitements. Les parois influeraient alors sur la post-décharge d'oxygène. Ceci montre qu'il est très important dans le cas d'utilisation plurielle d'un réacteur de post-décharge, d'installer un moyen de diagnostic permettant de suivre les espèces actives.

| gaz | pression (mbar) | densité d'oxygène atomique ($10^{20}$ $m^{-3}$) | | réacteur |
|---|---|---|---|---|
| | | 1ière campagne sans diffuseur | 2ième campagne avec diffuseur | |
| $O_2$ | 1* | 2,6 | - | SNPE |
| | 2* | 2,4 | - | |
| | 3* | 3,5 | 1,5 | |
| Ar-10%$O_2$ | 1* | 2,9 | - | |
| | 2* | 4,5 | - | |
| | 3* | 6,1 | 1,7 | |
| Ar-50%$O_2$ | 3* | - | 2,2 | |
| Ar-80%$O_2$ | 3* | - | 3,6 | |
| $N_2$-10%$O_2$ | 3* | 1,2 | 1,1 | |
| Ar-2%$O_2$ | 6,75** | 8,9 | | CPAT |
| Ar-10%$O_2$ | | 21 | | |
| Ar-50%$O_2$ | | 25,8 | | |

*7,5×2 $l_n$/mn, 600 W,
**0,4 $l_n$/mn, 50W, arrivée de NO sur le dessus de l'enceinte.

*Tab.IX.2 – Densité d'oxygène mesurée par titrage chimiluminescent dans les deux réacteurs de post-décharge en flux.*

Comme pour l'azote, la densité des atomes d'oxygène a tendance à croître avec la pression (*tab.IX.2*). Elle augmente aussi avec le pourcentage d'oxygène dans l'argon. Les résultats sont identiques pour le réacteur du CPAT, mais dans ce cas on obtient un quasi-palier de saturation

au-delà des 10% d'oxygène dans le mélange comme il est montré de façon plus détaillée dans la thèse de M. Gaillard [Gai00] (c'est d'ailleurs le mélange Ar-10%$O_2$ qui sera utilisé lors des traitements de surface *au chapitre X*). Il est remarquable que le rendement et la densité en atomes soient plus élevés dans les mélanges contenant de l'argon que dans les gaz purs, comme nous l'avons constaté pour l'hydrogène au *chapitre VI*.

Si nous remplaçons le gaz vecteur qu'est l'argon par de l'azote, les densités d'oxygène atomique évaluées par titrage sont plus faibles. Mais les mesures faites dans ce gaz doivent être prises avec prudence car du $NO_2^*$ est déjà créé par le plasma $N_2$-$O_2$. Effectivement l'émission de $NO_2^*$ n'est pas nulle au départ du titrage comme c'est le cas pour les post-décharges Ar-$O_2$. Et s'il est possible d'évaluer une pente au démarrage du titrage pour le mélange $N_2$-10%$O_2$, ce n'est pas le cas pour les mélanges contenant plus d'oxygène. La *figure IX.2* montre le comportement de l'émission de $NO_2^*$ en fonction de l'apport de NO dans la post-décharge.

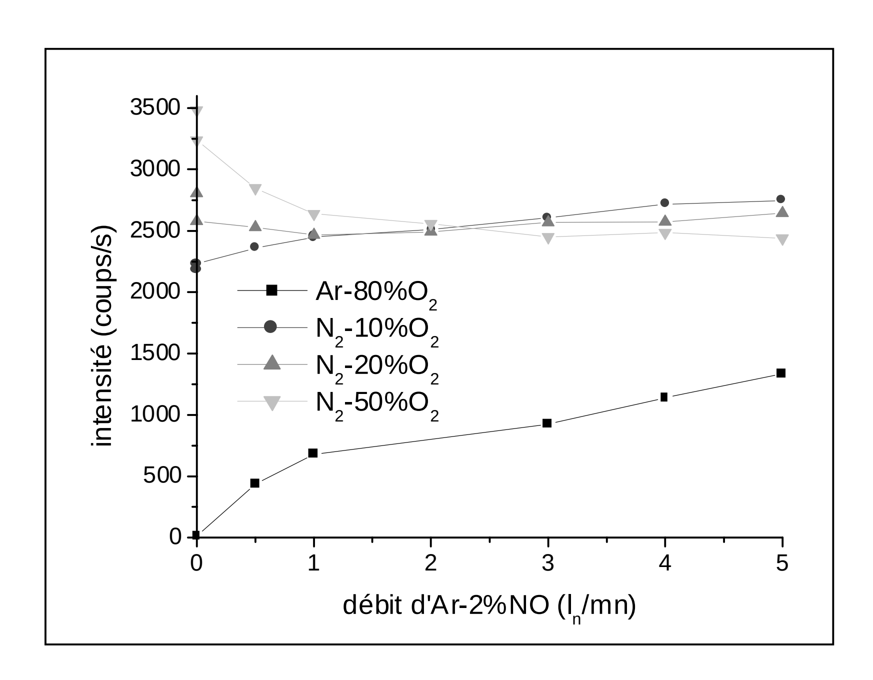



*Fig.IX.2 – Titrage chiminumilescent de l'oxygène atomique dans les mélanges Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$ (7,5×2 $l_n$/mn, 3 mbar, 600 W).*

La production de NO et $NO_2^*$ par la décharge $N_2$-$O_2$ est prise en compte lors d'une étude faite pour une application à la stérilisation dans un réacteur de post-décharge en flux situé à l'Université de Montréal [RicM01]. Sur cet appareillage, la méthode de titrage telle que nous l'appliquons est encore valable tout au moins jusqu'à 20% d'oxygène dans l'azote.

## XI.3 – Bilan de l'étude sur les mélanges Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$ sur site industriel

Le titrage chimiluminescent a pu être appliqué au réacteur de la SNPE. Il est possible de produire des densités d'atomes d'azote et d'oxygène, à partir de plasmas micro-ondes contenant de l'argon et de l'azote et de l'oxygène moléculaires, du même ordre de grandeur que dans le réacteur du CPAT. Les densités des atomes d'azote et d'oxygène les plus élevées sont fournies pour la pression de 3 mbar. Ces évaluations de densité nous seront utiles lorsque les traitements présentés dans la quatrième partie seront transférés dans le réacteur industriel.

# Chapitre X – Préparation des surfaces métalliques à l'adhésion

Une surface métallique brute contient toutes sortes de résidus carbonés, d'autant plus si elle a été enduite d'huile lors de découpes ou lors du stockage. De plus, la couche superficielle d'un métal est majoritairement composée de l'oxyde natif de ce métal. Ces éléments peuvent être néfastes à l'utilisation du matériau. Dans la pratique, les métaux subiront donc suivant leur utilisation, divers traitements de surface afin de satisfaire à une bonne tenue à la corrosion ou à l'adhésion ou à une bonne coloration, etc…

En ce qui nous concerne, c'est l'adhésion des alliages d'aluminium et de titane qui nous intéresse. La préparation de la surface de ces métaux peut inclure trois phases. La première, le dégraissage, permet d'éliminer les huiles présentes à la surface. La deuxième permettant d'enlever la couche de métal oxydée en surface, est nommée décapage. La conversion qui est l'action de déposer une nouvelle couche d'oxyde donnant une bonne adhésion, est la troisième phase. Notre objectif serait de remplacer les moyens chimiques utilisés lors de ces trois étapes, par des procédés en post-décharge, et d'obtenir des résultats identiques sinon meilleurs.

## X.1 – Présentation

### X.1.a – Les métaux à traiter

Cette étude est menée pour deux alliages, le premier d'aluminium 7010 et le second de titane TA6V. Les *tableaux X.1 et 2* donnent la composition de chacun.

| | Cr | Ni | Mn | Si | Fe | Zr | **Cu** | **Mg** | **Zn** | **Al** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %min | - | - | - | - | - | 0,08 | **1,5** | **2,1** | **5,7** | **le reste** |
| %max | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,12 | 0,15 | 0,17 | **2** | **2,6** | **6,7** | |

*Tab.X.1 – Composition de l'aluminium 7010.*

| | $H_2$ | $N_2$ | C | $O_2$ | Fe | **V** | **Al** | **Ti** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %min | - | - | - | - | - | **3,5** | **5,5** | **le reste** |
| %max | 0,012 | 0,07 | 0,08 | 0,2 | 0,25 | **4,5** | **7** | |

*Tab.X.2 – Composition du titane TA6V.*

Lors des analyses des échantillons nettoyés (*cf.IV*), il faudra différencier les éléments probables de la surface métallique des pollutions entraînées par la présence des matières graisseuses que nous allons chercher à éliminer.

Le comportement des deux alliages lors d'un test mécanique de flexion trois points (*cf.IV.1.c*) est présenté sur la *figure X.1*. Le comportement plastique de l'aluminium 7010 est déjà visible à partir de 1 mm de déplacement. Ce n'est pas le cas pour le titane TA6V.

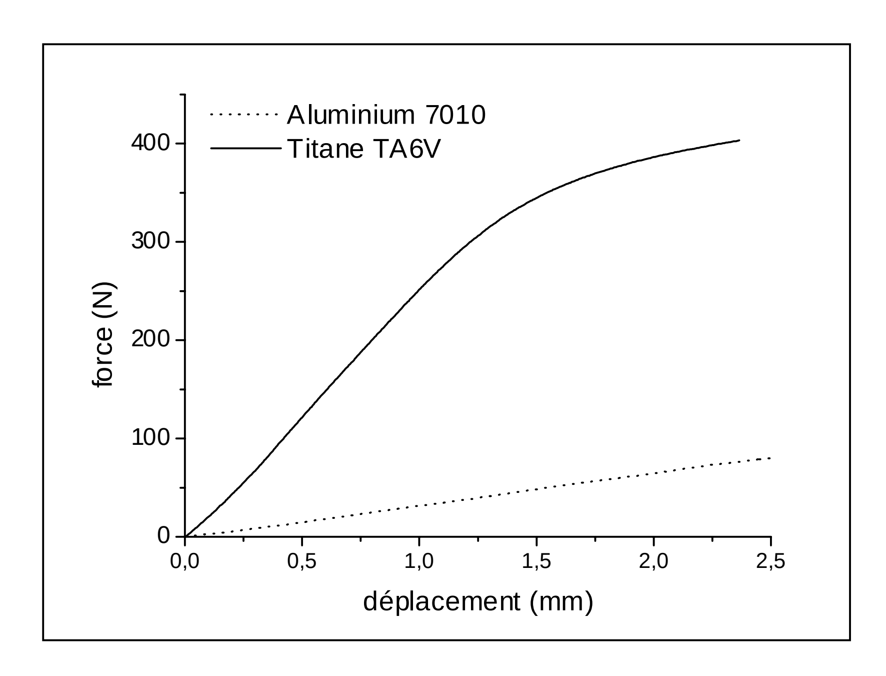



*Fig.X.1 – Flexion mécanique trois points appliquée aux alliages d'aluminium 7010 et de titane TA6V.*

### X.1.b – Les huiles

Trois huiles sont concernées par cette étude. La première la vaseline FINAVESTAN A80B, est utilisée pour le stockage de l'aluminium. Après usinage, les pièces métalliques sont dégraissées puis regraissées avec cette huile neutre. Les deux autres huiles sont présentes lors de l'usinage du titane. La CIMSTAR MB614 est une huile de coupe hydrosoluble répandue sur les pièces, en arrosage lors des découpes. L'huile TARFIL, elle, est utilisée goutte à goutte lors du perçage.

Les modes opératoires de dépôt de ces huiles sur les surfaces métalliques sont spécifiques à chacune d'entre elles et doivent se rapprocher des dépôts faits en milieu industriel. Les échantillons seront préalablement nettoyés. Pour cela, ils sont laissés pendant plusieurs heures dans de l'acétone, puis frottés à l'aide de papier absorbant et rincés avec de l'alcool.

Les échantillons d'aluminium seront graissés en passant un chiffon imbibé de vaseline FINAVESTAN sur la surface à traiter.

L'huile CIMSTAR, elle, est diluée à 8% dans l'eau. Les échantillons de titane en sont abondamment arrosés puis mis à l'étuve en position verticale ou horizontale afin d'éliminer l'eau. La mise sous vide dans le réacteur de traitement fini de les sécher.

Une goutte d'huile TARFIL par 100 $mm^2$ est aussi déposée sur le titane puis essuyée à l'aide d'un chiffon non pelucheux afin d'éliminer l'excédent et d'uniformiser le film restant.

Le titane va aussi être étudié dans l'état dans lequel il est fourni après découpe des échantillons. Dans ce cas, il n'est pas nettoyé par les solvants ni graissé mais garde les traces de pollution causées par la découpe.

Plusieurs pesées sont effectuées pendant le dépôt de l'huile sur les échantillons pour en permettre la reproductibilité. Seule l'épaisseur de la couche de vaseline (dont la densité est de 0,846 $g/cm^{-3}$) déposée sur l'aluminium peut être évaluée à partir de ces pesées. Deux types d'épaisseurs seront spécifiés lors des expériences sur l'aluminium, une de 4 μm obtenue par le dépôt au chiffon et une nommée "max" obtenue lors de la réception des échantillons qui baignaient exagérément dans la même vaseline (de 5 à 10 μm).

Les résultats des analyses XPS (*cf.IV.1.b*) effectuées sur des échantillons (10×10×1 mm, *cf.I.2.f*) prêts à subir le traitement sont consignés dans les *tableaux X.3 et X.4*.

| % C | % O | % $Al_2O_3$ | % Al | % Si |
|---|---|---|---|---|
| 82,6 | 8,5 | 2,9 | 0,8 | 5,2 |

*Tab.X.3 – Analyses XPS de l'aluminium 7010*
*graissé par l'huile FINAVESTAN A80B (épaisseur max).*

| % | C | O | Si | S | Ca | F | Na | Cl | Ti* | Zn | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + CIMSTAR | 76,3<br>79,4 | 16<br>13,6 | 6,7<br>5,9 | 1<br>1,1 | - | - | - | - | - | - | - |
| + TARFIL | 76,1<br>78,8 | 11,8<br>10,8 | 1,9<br>1,5 | 2,1<br>1,8 | 3,3<br>2,1 | -<br>1 | 1,4<br>0,6 | 3,4<br>3,4 | - | - | - |
| + Pollution de découpe | 85,3 | 11,5 | - | - | 0,4 | - | 0,8 | - | 0,4 | 0,3 | 1,3 |

*Ti représente la partie métallique pure et ses formes oxydées ($TiO_2$).

*Tab.X.4 – Analyses XPS du titane TA6V huilé*
*(en deux points de la surface pour les éprouvettes huilées).*

### X.1.c – La préparation des surfaces

Nous pouvons trouver en milieu industriel, trois types de procédé permettant le dégraissage et le décapage des aciers et des aluminiums : chimiques, électrochimiques et plasmas. Pour le dégraissage, les procédés chimiques consistent en l'utilisation de solvants souvent chlorés (perchloroéthylène) ou de lessives alcalines à base de soude ou de potasse, ou de bains à base de phosphates souvent à la température de 60°C. En électrochimie, des bains alcalins ou acides seront utilisés comme électrolyte. Le décapage peut être fait en bain d'acide sulfurique ou en bain électrolyte par décapage anodique pour les aciers au carbone et l'aluminium. L'utilisation d'un plasma permet aussi de dégraisser et de décaper. Les radicaux formés dans le plasma réagissent avec les molécules du corps gras pour donner des composés volatils qui sont éliminés par le système de pompage. De plus les résidus superficiels ainsi que les oxydes sont pulvérisés sous l'effet du bombardement d'ions. La méthode de conversion la plus répandue est l'anodisation des alliages d'aluminium. Elle permet de construire à la surface du métal, une couche d'oxyde lors d'une opération d'électrolyse.

Suivant les propriétés recherchées, on adaptera la nature de l'électrolyte (base, acide dissolvant ou non de l'oxyde, mélange d'acides).

Le *tableau X.5* donne pour exemple les traitements chimiques effectués à la SNECMA/SPS.

| | |
|---|---|
| Bain de dégraissage alcalin | |
| | Eau déminéralisée, phosphates, sodium et autres ingrédients non connus |
| Bain de décapage | |
| | Eau déminéralisée, acide sulfurique et bichromate de sodium |
| Bain de conversion chimique | |
| | Eau déminéralisée, acide chromique et bichromate de sodium |
| Rinçage inter traitements | |
| | Eau déminéralisée |

*Tab.X.5 – Préparation de surface de l'alliage d'aluminium 7010 à la SNECMA/SPS.*

Les échantillons d'aluminium et de titane traités chimiquement par les industriels coopérants à cette étude seront pris comme référence. Leur surface a été analysée par XPS (*tab.6 et 7*) et leur capacité d'adhésion testée par flexion mécanique trois points (*fig.X.2 et 3*) à partir des éprouvettes (10×50×1 mm, *cf.I.2.f*).

| % | dégraissage chimique | | + décapage chimique | | + conversion chimique |
|---|---|---|---|---|---|
| C | **30,8** | **41,9** | **22** | **10,9** | **13** |
| O | **44,9** | **38,3** | **46,9** | **52,4** | **49** |
| $Al_2O_3$ | **24,3** | **18,1** | **26,5** | **31,6** | **38** |
| Al | - | 0,2 | 1,3 | 0,8 | - |
| F | - | - | 1,9 | 2,9 | - |
| Mg | - | - | 1,4 | 1,4 | - |
| N | traces | 1,5 | - | - | - |

*Tab.X.6 – Analyses XPS de l'aluminium 7010 traité chimiquement (deux points de mesure sur les surfaces non uniformes).*

| % | dégraissage chimique | + décapage chimique | + conversion chimique |
|---|---|---|---|
| C | **33** | **30** | **25** |
| O | **50** | **45** | **52** |
| $TiO_2$ | **12** | **14,3** | **18,4** |
| Ti | - | 0,7 | 0,6 |
| $Al_2O_3$ | 3 | 8 | 4,5 |
| Si | 2 | - | - |
| Cu | - | 2 | - |
| V | - | traces | traces |

*Tab.X.7 – Analyses XPS du titane TA6V traité chimiquement.*

Lors du passage des *tableaux X.3 et 4* représentant l'état inital aux *tableaux X.6 et 7* représentant l'état final après traitement, l'apparition de la surface des métaux est marquée par l'augmentation du pourcentage d'oxyde métallique et la disparition de l'huile par la diminution du pourcentage de carbone.

Lors des tests mécaniques de flexion trois points, pour l'aluminium, la tenue à la colle sera bonne jusqu'à 1,07 mm de déplacement dans l'état de plasticité de l'alliage. La colle se détache de l'éprouvette de titane à partir de 0,85 mm alors que le matériau est toujours élastique.

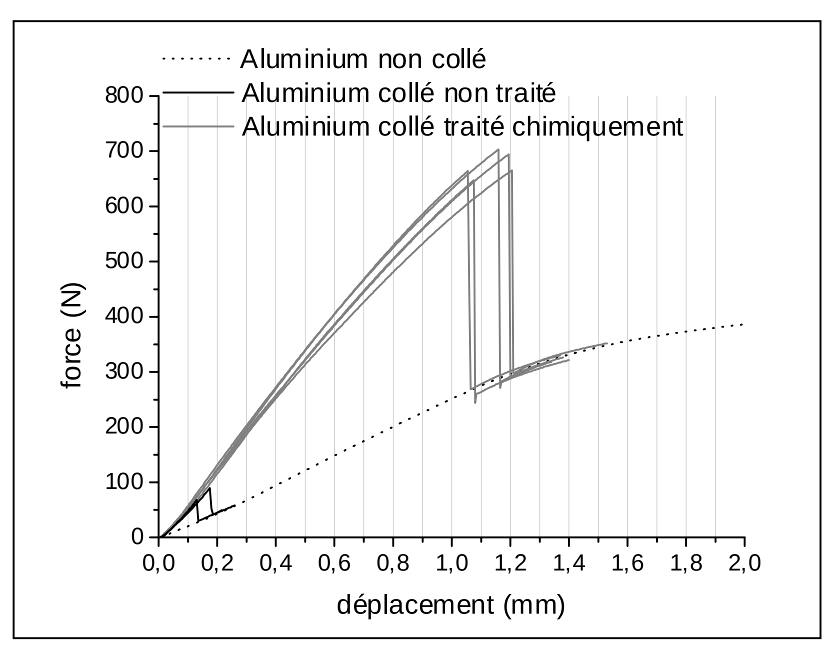



*Fig.X.2 - Tests de flexion trois points sur aluminium 7010.*

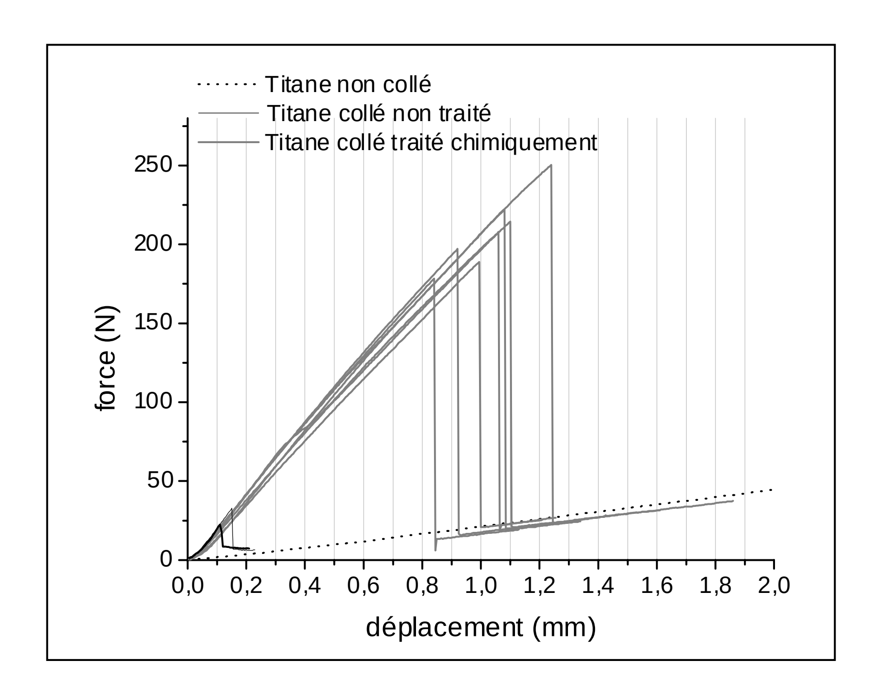



*Fig.X.3 – Tests de flexion trois points sur titane TA6V.*

Dans notre cas nous allons tester la post-décharge d'un plasma source d'oxygène et d'hydrogène atomique pour effectuer les trois phases du traitement. Le dégraissage et la conversion seront principalement effectués à partir de la post-décharge d'un plasma Ar-10%$O_2$. La post-décharge du plasma Ar-2%$H_2$ sera utilisée pour le dégraissage et surtout le décapage. Des études ont déjà été menées sur des traitements effectués dans des plasmas Ar-$O_2$ et Ar-$H_2$. A. Belkind montre qu'il peut réduire le taux de carbone à la surface de feuilles d'aluminium grâce à un montage alignant une série de décharges luminescentes à cathode creuse dans l'oxygène [Bel95]. T. Ishigaki a récemment observé les changements de phase de disques de $TiO_2$ placés dans un plasma RF pulsé ou continu [Ish01].

## X.2 – Résultats du dégraissage en post-décharge

### X.2.a – Dégraissage de l'aluminium 7010

Des échantillons d'aluminium 7010 sont traités dans la post-décharge d'un plasma Ar-10%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60 W) pendant différentes durées de 35 à 65 mn. Positionnés

dos au jet d'une configuration coudée (*cf.I.2.d*) et chauffés par le porte-échantillon à 100°C (*fig.I.7.α*), ils sont ensuite analysés par FTIR (*cf.IV.1.a*). Les spectres obtenus ne permettent alors pas de repérer les espèces de la vaseline FINAVESTAN, notamment les liaisons C-H. En conclusion, les surfaces sont nettoyées d'après la sensibilité des analyses FTIR. Des mesures XPS sont alors effectuées afin d'obtenir une analyse plus sensible. Nous comparerons les taux de carbone obtenus par traitements chimiques et dégraissage plasma. La *figure X.4* présente ces résultats normalisés (%C + %O + %Al + %$Al_2O_3$ = 100).

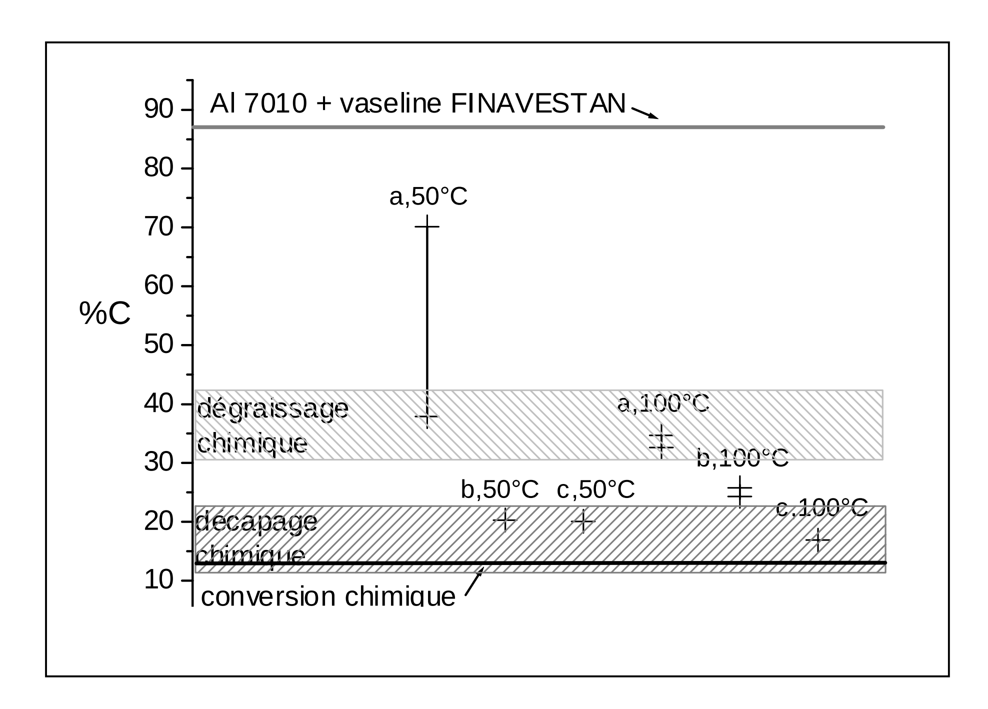



*Fig.X.4 – Analyses XPS des échantillons d'aluminium 7010*
*graissés par de la vaseline FINAVESTAN A80B*
*traités dos au jet d'une post-décharge d'Ar-10%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60W)*
*pour deux températures de chauffage,*
*a = 4 µm de vaseline, traité pendant 30 mn*
*b = 4 µm de vaseline, traité pendant 60 mn*
*c = max de vaseline, traité pendant 60 mn.*

Hormis le traitement à 50°C pendant 30 mn, les traitements en post-décharge atteignent des résultats comparables à ceux obtenus par dégraissage chimique et même pour certains d'entre eux par décapage chimique. Ces résultats sont très positifs et nous pouvons conclure que la post-décharge d'un plasma Ar-10%$O_2$ permet de dégraisser aussi bien sinon mieux une éprouvette d'alliage d'aluminium 7010 huilée par des épaisseurs de 4 à 10 µm de vaseline FINAVESTAN A80B. Le traitement optimal se fera à 100°C pendant 60 mn.

Le choix de positionner l'échantillon dos au jet de post-décharge permet de placer la face à traiter dans une zone plus uniforme en densité atomique conformément à une étude réalisée sur le réacteur de post-décharge du CPAT grâce au logiciel FLUENT [Gai00]. Les résultats obtenus lors de traitements face au jet, sont semblables aux précédents (le taux de carbone est inférieur à 25%).

La *figure X.5* donne les résultats des analyses XPS de dégraissages effectués avec des post-décharges de mélanges gazeux différents.

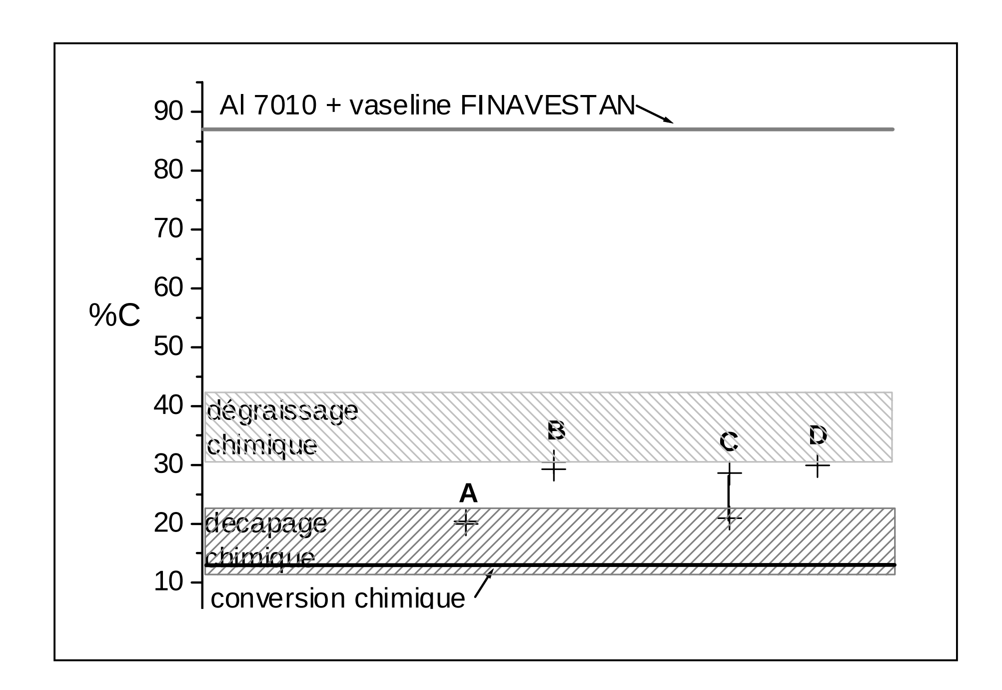



*Fig.X.5 – Analyses XPS d'éprouvettes d'aluminium 7010*
*graissées par de la vaseline FINAVESTAN A80B traitées dos au jet à 100°C*
*A = Ar-2%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60W) pendant 30 mn*
*B = Ar-2%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60W) pendant 60 mn*
*C = A + Ar-2%$H_2$ (3 $l_n$/mn, 7,24 mbar, 60W) pendant 30 mn*
*D = B + Ar-2%$H_2$ (3 $l_n$/mn, 7,24 mbar, 60W) pendant 30 mn.*

Les taux de carbone restent à la fin de ces traitements dans la même gamme que pour les traitements avec Ar-10%$O_2$.

Remarque : A la fin de tous les traitements, il reste toujours à la surface des échantillons un taux de carbone supérieur à 10%. Les analyses XPS in situ effectuées par H. Li permettent de constater que même si le pic du carbone n'est plus visible à la fin du traitement par plasma, il

y a contamination instantanée de la surface dès qu'elle est remise à la pression atmosphérique dans l'air. Dans ce cas le taux de carbone augmente de 12% en 1 s à 22% en 1 h [Li97].

### X.2.b – Dégraissage du titane TA6V

Les trois types de contamination du titane TA6V énumérées au cours du *paragraphe X.1.b* vont subir les mêmes traitements que l'alliage d'aluminium (*cf.X.2.a*). La pollution de la découpe sera éliminée en post-décharge d'un plasma Ar-10%$O_2$. Le traitement optimal (pendant 60 mn à 100°C) produit même un taux de carbone inférieur à celui atteint par conversion chimique (*fig.X.6*). Par contre, même si le taux de carbone diminue lors des dégraissages en post-décharge des échantillons huilés par TARFIL et CIMSTAR, il reste supérieur à celui obtenu par dégraissage chimique. Le nettoyage de l'huile TARFIL est inhomogène et il apparaît une irisation de la surface. Ceci explique les deux points de mesure très différents que l'on observe sur la *figure X.6* (pour le traitement nommé T).

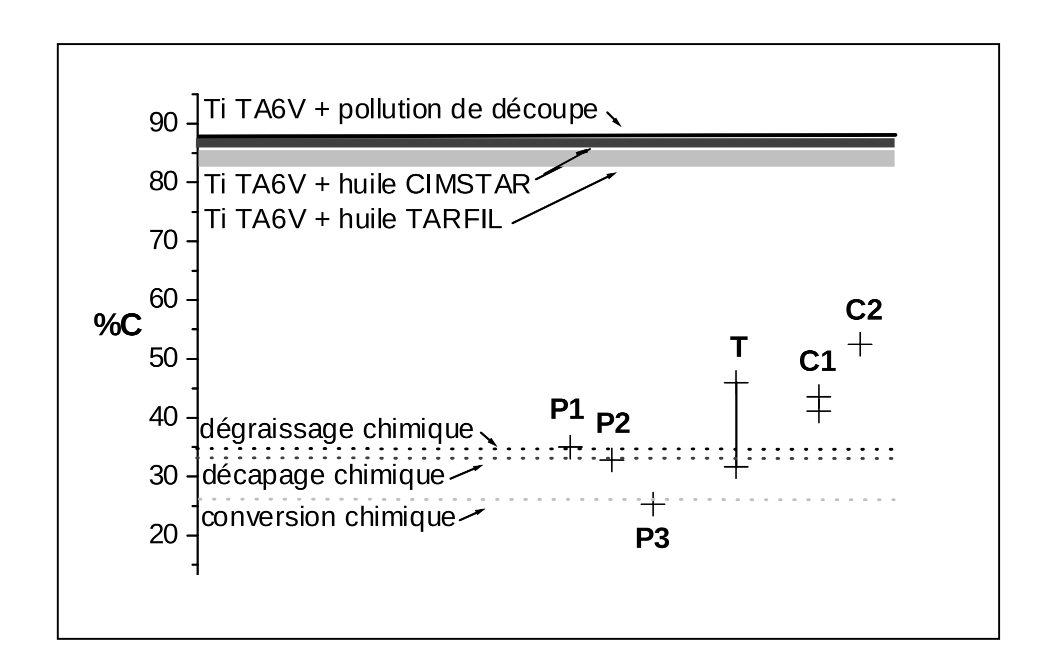



*Fig.X.6 – Analyses XPS d'éprouvettes de titane TA6V*
*traitées en post décharge Ar-10%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60W), dos au jet*
*P1 = pollutions de découpe, 30 mn à 50°C*
*P2 = pollutions de découpe, 60 mn à 50°C*
*P3 = pollutions de découpe, 60 mn à 100°C*
*T = huile TARFIL, 60 mn à 100°C*
*C1 = huile CIMSTAR séchée verticalement, 60 mn à 100°C*
*C2 = huile CIMSTAR séchée horizontalement, 60 mn à 100°C.*

Comme pour l'alliage d'aluminium, nous avons ensuite placé l'échantillon face au jet. Les résultats (*fig.X.7*) montrent que le taux de carbone d'une surface huilée par l'huile CIMSTAR et traitée face au jet, est très bas. Pourtant lorsqu'on regarde la surface traitée, il persiste une couche laiteuse en son centre. Il est possible que certains éléments de l'huile forment pendant le traitement une couche passivante. Nous observons par exemple avec les analyses XPS l'apparition d'un fort taux de bore (>10%) invisible avant les traitements.

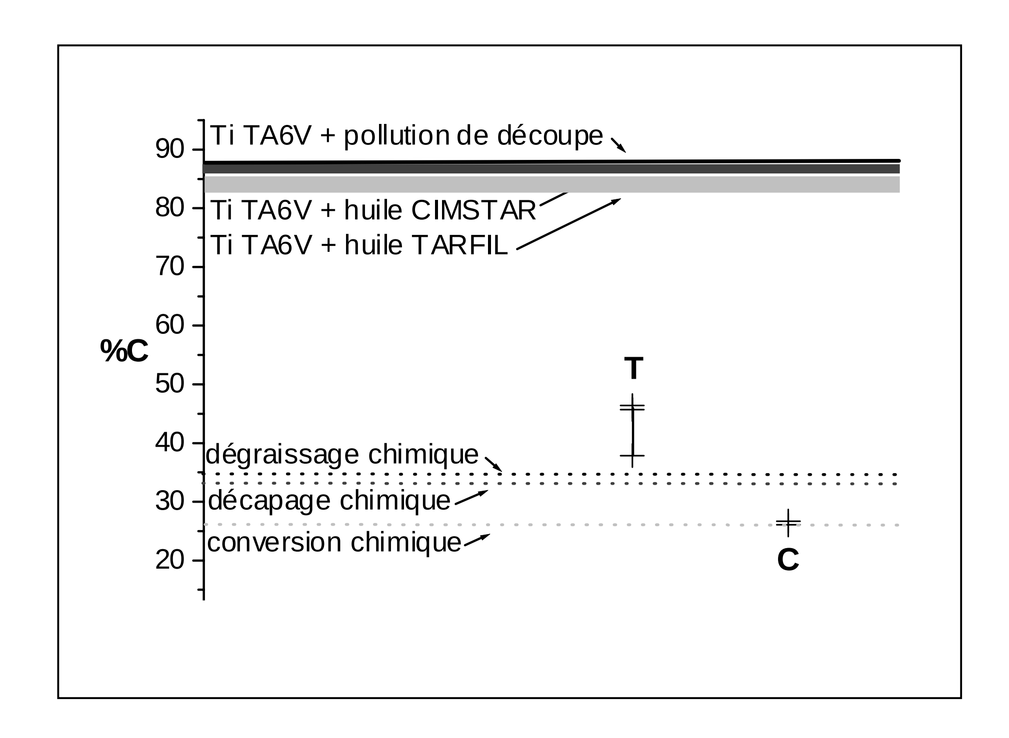



*Fig.X.7 – Analyses XPS d'éprouvettes de titane TA6V traitées en post décharge Ar-10%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar, 60W), face au jet T = huile TARFIL, 60 mn à 100°C C = huile CIMSTAR séchée horizontalement, 60 mn à 100°C.*

## X.3 – Résultats des essais de décapage et de conversion

Des éprouvettes ayant subit divers types de traitement en post-décharge, dont la liste est donnée dans le *tableau X.8*, vont être testées par flexion trois points afin d'évaluer leur possible adhérence. Les éprouvettes de titane TA6V graissées par les huiles TARFIL et

CIMSTAR ne pouvant pas être nettoyées, ne passeront pas ce test. Il restera donc l'aluminium 7010 graissé par la vaseline FINAVESTAN et le titane TA6V pollué par la découpe.

| | alliage | recouvrement | temps de traitements (mn) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ar-10%$O_2$ 0,7 $l_n$/mn 1,97 mbar 60W dos au jet | Ar-2%$H_2$ 3 $l_n$/mn 7,24 mbar 60W dos au jet | Ar-10%$O_2$ 0,7 $l_n$/mn 1,97 mbar 60W dos au jet |
| A1 | Al 7010 | vaseline FINAVESTAN (4 µm) | 60 | 0 | 0 |
| A2 | | | | 0 | 60 |
| A3 | | | | 30 | 60 |
| A4 | | | | 60 | 0 |
| A5 | | | | 60 | 60 |
| A6 | | | | 90 | 0 |
| T4 | Ti TA6V | pollution de découpe | | 60 | 0 |
| T5 | | | | 60 | 60 |

*Tab.X.8 – Traitements des alliages en post-décharge en vue des tests d'adhésion.*

Malheureusement, les *figures X.8 et X.9* montrent que la tenue au collage obtenue pour les divers traitements des deux alliages est bien inférieure à celle des éprouvettes traitées chimiquement. Le déplacement jusqu'au décollement est se situe entre 0,2 et 0,4 mm pour l'aluminium 7010 et entre 0,13 et 0,3 mm pour le titane TA6V.

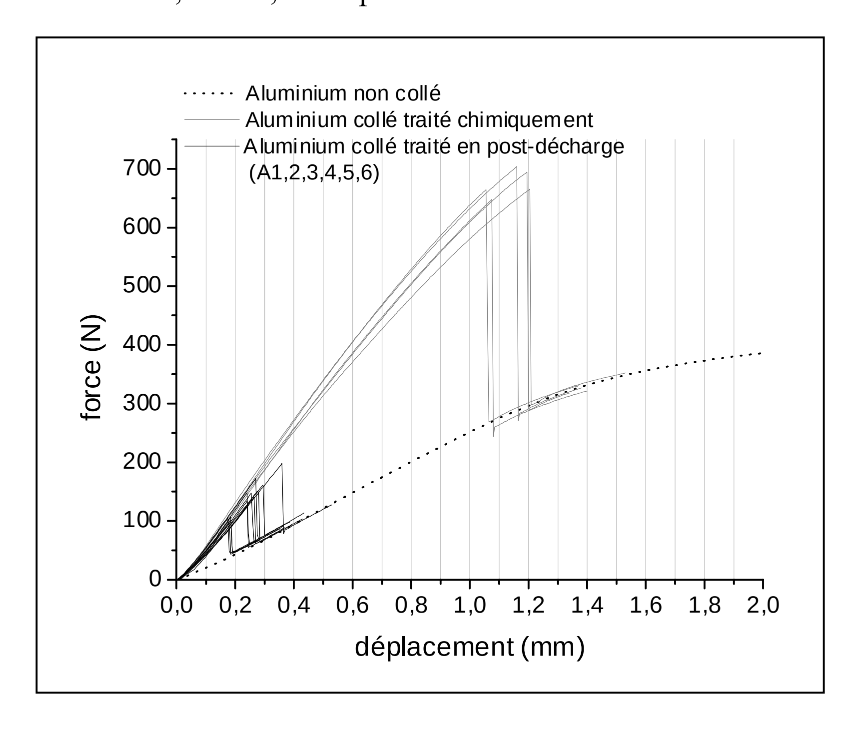



*Fig.X.8 – Tests de flexion trois points sur aluminium 7010.*

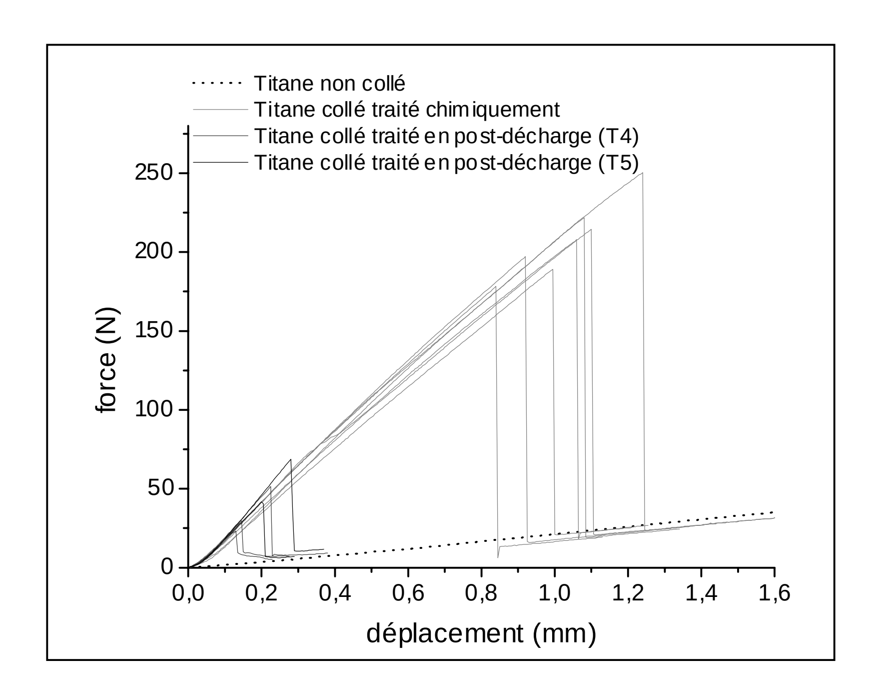



*Fig.X.9 - Tests de flexion trois points sur titane TA6V.*

Des essais de traitement dans le réacteur de post-décharge de la SNPE sont effectués car il est possible d'augmenter le chauffage des éprouvettes de titane TA6V jusqu'à 300°C. Mais les résultats restent mauvais, les déplacements jusqu'au décollement ne dépassant pas 0,3 mm.

Remarque :

Comme nous le remarquons sur les *figures X.8 et X.9*, les pentes des évolutions avant rupture peuvent être différentes. Ceci est dû au manque de reproductibilité de l'encollage des échantillons. Effectivement, le volume de colle déposée peut varier. De plus, des premiers essais nous ont montré que lorsque le test était effectué moins de trois jours après encollage et cuisson à l'étuve (60°C pendant 2 heures), la pente était beaucoup plus faible que pour des échantillons laissés au repos pendant plus de dix jours. Cela signifie que la colle continue à se durcir après la cuisson, et le comportement mécanique du système ainsi que son point de rupture va en dépendre. Par conséquent, les échantillons encollés seront laissés au repos pendant quatorze jours avant d'effectuer le test, espérant ainsi avoir atteint un état mécanique stable.

## X.4 – Bilan de la préparation des surfaces métalliques à l'adhésion

La préparation à l'adhésion de surface d'alliages d'aluminium et de titane par des traitements en post-décharge est testée au CPAT. Le but est de trouver des techniques de substitution aux traitements chimiques utilisés de nos jours en milieu industriel.

La phase de dégraissage avec une post-décharge d'un plasma micro-onde Ar-10%$O_2$ (0,7 $l_n$/mn, 1,97 mbar) est efficace en ce qui concerne l'aluminium 7010 graissé par la vaseline FINAVESTAN A80B (pour des épaisseurs de 4 à 10 µm) et le titane TA6V pollué par une découpe préalable. Effectivement, nous obtenons par analyse XPS des surfaces traitées en post-décharge, des taux de carbone (élément caractéristique des graisses) équivalents ou inférieurs aux taux obtenus par traitement chimique. Par contre, nous n'arrivons pas à éliminer de la surface du titane TA6V, les dépôts industriel des huiles CIMSTAR MB614 et TARFIL.

En continuant à traiter les échantillons dégraissés en post-décharge, cette fois-ci à partir de plasmas Ar-2%$H_2$ et Ar-10%$O_2$, nous espérions obtenir un niveau d'adhésion équivalent à celui obtenu par traitement chimique. Malheureusement notre objectif n'a pas été atteint. Lors des tests mécaniques de flexion trois points, la tenue à la colle des éprouvettes des deux alliages traitées en post-décharge est très inférieure à celle des éprouvettes traitées chimiquement.

# Chapitre XI – Stérilisation de matériel médical

Ces quinze dernières années, chacun d'entre nous a pu observer un changement surprenant du décor des cabinets dentaires, nous donnant l'impression de rentrer dans des salles blanches plus habituellement visibles dans des téléfilms futuristes. Ceci et le nouveau comportement de nos dentistes représentent bien la prise de conscience du monde médical pour les problèmes de contamination. Trois méthodes de stérilisation sont utilisées de nos jours :

- l'action de la chaleur dans des autoclaves pour des températures supérieures à 134°C,
- l'utilisation d'agents chimiques comme le formaldéhyde ou l'ETO (oxyde d'éthylène),
- l'irradiation par rayons gamma ou UV.

Ces méthodes peuvent prendre du temps. Par exemple, la stérilisation par ETO se fait à 50°C pour plus de dix heures. Elles peuvent aussi dégrader le matériau de l'instrument à stériliser. C'est le cas de la chaleur, des agents chimiques et des radiations gamma sur les polymères. L'intérêt d'un procédé de stérilisation en post-décharge est de travailler en dessous de 50°C et pour des durées inférieures à l'heure [Moi01]. Les premiers tests de stérilisation effectués dans le réacteur du CPAT sont présentés dans ce chapitre.

## XI.1 – Présentation du procédé

Une étude est menée au laboratoire de physique des plasmas de l'Université de Montréal, concernant la stérilisation de spores microbiennes par post-décharge d'un plasma micro-onde à basse pression [Mor00]. Les gaz utilisés lors de cette étude sont repris ici : $N_2$ et $O_2$. Les espèces résultant du plasma $N_2$-$O_2$ considérées comme actives sont les atomes

d'oxygène et les molécules excitées de NO qui émettrons des UV jusque dans la post-décharge. Le réacteur sera en configuration de post-décharge lointaine ou coudée, ainsi la post-décharge ne chauffera pas le substrat.
Les premiers tests sont effectués à partir d'une goutte d'un bouillon bactériologique de *Streptococcus mutans (Sm)* déposée sur une plaque métallique (semblable aux échantillons 20×20 des traitements pour l'adhésion (*cf.I.2.f*)) préalablement stérilisée et posée elle-même sur une autre plaque stérile identique. Pour la suite, les éprouvettes d'aluminium présentées sur la *figure I.7* seront utilisées.

## XI.2 – Résultats expérimentaux

### XI.2.a – Tests de contamination

Les premières expériences ont permis de mettre en évidence l'action de stérilisation et surtout l'absence de contamination du réacteur qui aurait pu se reporter sur de nouveaux échantillons. Le *tableau XI.1* montre qu'à partir d'un bouillon de $4,6.10^4$ cfu/ml de *Sm*, il est possible de rendre non viable la totalité de cette population en la plaçant dans une post-décharge lointaine de $N_2$-6%$O_2$ pendant 30 mn.

| **Sm** ($4,6.10^4$ cfu/ml) | vide (limite $10^{-2}$ mbar) | flux de gaz (0,76 $l_n$/mn) | plasma ($N_2$-6%$O_2$, 100 W) | population viable après 30 mn |
|---|---|---|---|---|
| **oui** | **oui** | non | non | $1,6.10^4$ cfu/ml |
| **oui** | **oui** | **oui** | non | $6,2.10^4$ cfu/ml |
| **oui** | **oui** | **oui** | **oui** | 0 |
| non | **oui** | **oui** | non | 0 |

*Tab.XI.1 – Tests de contamination pendant 30 mn, sur Sm.*

Ces tests permettent aussi d'étudier l'influence des autres phénomènes physiques actifs dans la post-décharge que sont le pompage pour atteindre le vide primaire et le flux de gaz. Il n'y a

pas de stérilisation due à ces deux effets, et on peut même constater que la population continue de croître lors de l'expérience sous flux de gaz sans le plasma.

**XI.2.b – Essais de stérilisation**

Le titrage chimiluminescent et l'analyse spectroscopique de l'émission $NO_\beta$ ont permis de conclure qu'il fallait travailler avec un mélange $N_2$-5%$O_2$ et les conditions suivantes 0,95 $l_n$/mn, 2,14 mbar et 100 W [Mon01]. Cinq bactéries différentes *Escherichia coli (Ecoli), Porphyromonas gingivalis (Pg), Fusobacterium nucleatum (Fn), Prevotella intermedia (Pi)* et *Streptococcus mutans (Sm)* sont donc traitées en post-décharge coudée dans ces conditions et durant différents temps.

Les bactéries choisies sont toutes issues de la flore buccale. Les bouillons bactériologiques sont fournis par le Groupement de Recherche Clinique d'Evaluation Thérapeutique et Odontologique de l'Université Dentaire de Toulouse. Dès le dénombrement effectué sur les bouillons à traiter, les éprouvettes pré-stérilisées sont remplies, portées au CPAT et disposées dans le réacteur. Une fois le traitement effectué, les éprouvettes sont aussitôt remises dans des bouillons. De suite ramenés à l'Université Dentaire, ceux-ci sont mis en culture.

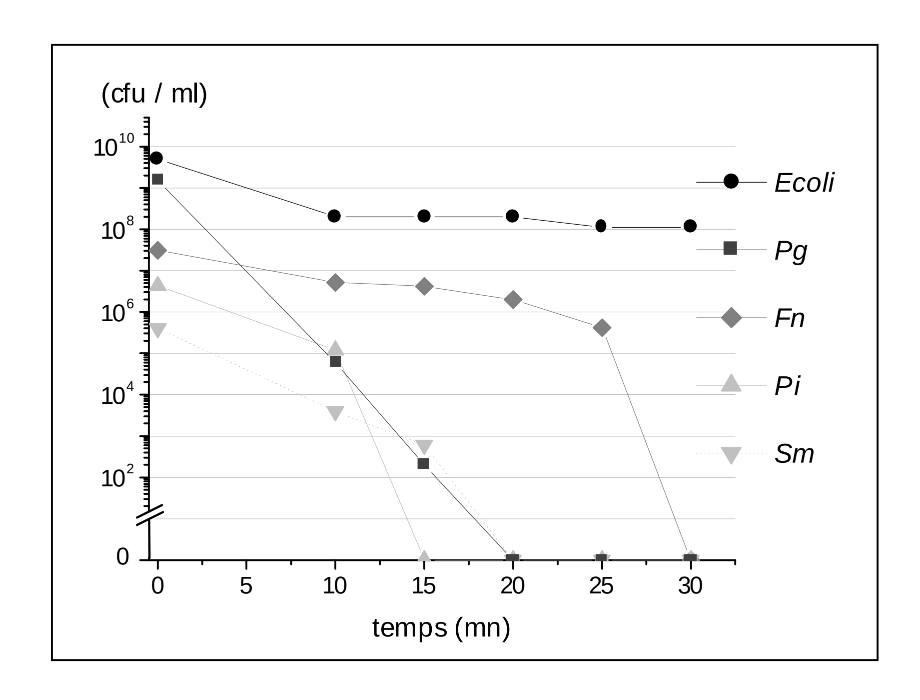



*Fig.XI.1 – Densité de bactéries viables en fonction du temps de traitement en post-décharge $N_2$-5%$O_2$ (0,95 $l_n$/mn, 2,33 à 2,14 mbar, 100 W).*

La *figure XI.1* présente les courbes de survie (*cf.IV.2*) obtenues lors de ces traitements. Au lieu de nous satisfaire de la diminution de la concentration des bactéries de six décades (comme le prévoit la norme), nous allons chercher à n'avoir aucune bactérie viable en fin de traitement.

Trois des bactéries *Pi, Sm* et *Pg* ne sont plus viables après vingt minutes de traitement. Il faut trente minutes pour la bactérie *Fn*. Par contre ces trente minutes ne suffisent pas à rendre non viable la population des *Ecoli*. Il faut remarquer que les *Ecoli* ont une vitesse de reproduction beaucoup plus élevée que celle des autres bactéries étudiées ici. Nous pouvons penser que lors du transport des bouillons bactériologiques de l'Université Dentaire au CPAT, la quantité de bactéries augmentent assez fortement pour fausser le point de départ de la courbe de survie. De plus, la vitesse de multiplication rapide de l'*Ecoli* pourrait rivaliser avec la vitesse de destruction des bactéries au sein de la post-décharge.

## XI.3 – Bilan sur la stérilisation en post-décharge

Les premiers tests de stérilisation effectués dans le réacteur de post-décharge en flux du CPAT ont permis de vérifier qu'il était possible de rendre des bactéries non viables à partir d'une post-décharge d'un plasma $N_2$-5%$O_2$. Différents bouillons bactériologiques ont été traités. La durée de traitement permettant la stérilisation va être différente suivant la nature des bactéries. Alors que les *Pi, Sm, Pg* ne sont plus viables après 20 mn de traitement, les *Fn* nécessitent 30 mn et le bouillon d'*Ecoli* n'est toujours pas stérilisé après 30 mn.

# Conclusion

Au cours de ce travail, le plasma d'un réacteur de post-décharge en flux est utilisé comme source d'espèces actives pour les traitements de surface. Les deux espèces principalement visées par les applications qui nous intéressent sont l'oxygène et l'hydrogène atomiques. Nous avons tout d'abord suivi la création de ce dernier dans des décharges et post-décharges de divers mélanges contenant de l'hydrogène moléculaire ou de l'eau. L'observation par spectroscopie d'émission optique (SEO) de la décharge micro-onde et les mesures par sonde catalytique dans la post-décharge, nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes réactionnels et d'exprimer la densité relative (parfois absolue avec la sonde) de l'hydrogène atomique.

La densité des atomes d'hydrogène arrivant dans l'enceinte de traitement dépend du flux de gaz et des conditions de transport en post-décharge. Le signal donné par la sonde catalytique, placée dans l'enceinte en post-décharge lointaine, ne va apparaître que lorsqu'on utilisera des mélanges Ar-5%$H_2$. Pour faire les mesures dans tous les mélanges Ar-$H_2$, la densité d'atome d'hydrogène ne sera suffisante que lorsque l'enceinte sera placée en configuration de post-décharge proche. La valeur absolue de la densité est discutable, cependant, le comportement de la valeur relative confirme les résultats effectués par SEO sur le plasma.

Le tableau suivant récapitule les moyens de suivre, par SEO, la densité d'hydrogène atomique dans les différents mélanges gazeux étudiés à partir des deux émissions : la raie $H_\alpha$ émise à 656,3 nm caractéristique de la retombée de l'état excité H(n=3) sur l'état H(n=2) et la raie d'argon émise à 750,4 nm caractéristique de la retombée de l'état excité Ar(4p,2$p_1$) sur l'état résonnant Ar(4s,1$s_2$)($^1P_1$), d'intensités respectives $I_{H_\alpha}$ et $I_{Ar_{2p1}}$.

| mélange gazeux | densité relative de H | paramètres du mélange gazeux |
|---|---|---|
| $Ar-H_2$ | $(1-x)\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}P$ | pour $x < 0,2$ |
| $Ar-H_2O$ | $\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}p_{Ar}$ | quel que soit y |
| $Ar-H_2-H_2O$ | $(1-x)\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}p_{Ar}$ | pour $x < 0,2$<br>quel que soit y |
| $N_2$-(Ar-)$H_2$ | $\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}p_{Ar}$ | pour $X < 0,14$<br>dans $N_2$-(<5%)Ar-$H_2$ |
| $N_2$-(Ar-)$H_2$-$H_2O$ | $\frac{I_{H_\alpha}}{I_{Ar_{2p1}}}p_{Ar}$ | pour $X < 0,14$<br>quel que soit y<br>dans $N_2$-(<5%)Ar-$H_2$-$H_2O$ |

où P la pression totale, $p_{Ar}$ la pression partielle d'argon, $x = \frac{[H_2]}{[H_2]+[Ar]}$,

$y = \frac{[H_2O]}{[H_2O]+[H_2]+[Ar]}$ et $X = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]+[Ar]}$.

Les mélanges gazeux et les conditions expérimentales optimaux pour la création de ces atomes ont pu ainsi être déterminés. Nous constatons alors que le maximum d'atome d'hydrogène est obtenu pour les mélanges contenant de 2 à 5% d'hydrogène moléculaire dans l'argon. Dans les mélanges où le gaz vecteur est l'azote, il faut introduire jusqu'à 10% d'hydrogène moléculaire pour avoir une formation conséquente d'atomes. Dans les deux cas, l'eau n'influencera pas beaucoup ces comportements. Mais nous pouvons remarquer qu'un mélange d'azote et de vapeur d'eau sera plus efficace qu'un mélange d'azote avec 5% d'hydrogène moléculaire sans trace d'humidité. La création d'atomes d'hydrogène pourra être également amplifiée par l'amélioration des paramètres de la décharge comme l'augmentation de la puissance micro-onde.

L'optimisation de la création d'atomes d'oxygène dans le réacteur du CPAT a été précédemment obtenue [Gai00]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'application du titrage chimiluminescent de l'oxygène et de l'azote atomique sur le réacteur industriel de la SNPE PROPULSION. Nous observons qu'il est possible de produire le même ordre de grandeur en densité d'atomes d'oxygène et d'azote à l'échelle industrielle que dans le petit réacteur du laboratoire. Nous avons montré que le maximum d'atomes créés est atteint pour une pression de 3 mbar dans le réacteur industriel.

Le titrage chimiluminescent des atomes d'azote et d'oxygène dans la post-décharge, comme notre méthode de suivi des densités relatives d'hydrogène atomique au niveau du plasma, utilise la SEO. La caractérisation et l'optimisation d'un procédé impliquant un réacteur de post-décharge en flux ne nécessitent alors que l'investissement dans un spectromètre en ce qui concerne ces espèces atomiques.

Les deux traitements testés sur notre réacteur sont la préparation d'alliages d'aluminium et de titane à l'adhésion et la stérilisation de matériel médical.
Le premier va impliquer différentes phases (le dégraissage, le décapage et la conversion) que nous n'arriverons pas toutes à reproduire en post-décharge. Effectivement, des tests mécaniques de flexion trois points permettant de tester l'adhésion en fin de traitement ont montré que l'on ne pouvait pas atteindre l'adhésion obtenue par traitement chimique industriel. La phase qui a obtenu des résultats positifs est le dégraissage des surfaces en post-décharge de plasma $Ar-O_2$. Elle est efficace en ce qui concerne l'aluminium 7010 graissé par la vaseline de stockage FINAVESTAN A80B (pour des épaisseurs de 4 à 10 μm) et le titane TA6V pollué par une découpe préalable. Des analyses XPS ont permis de montrer que le taux de carbone des surfaces graissées (de l'ordre de 87%) diminue jusqu'à des taux équivalents ou inférieurs à ceux obtenus par traitement chimique (< 40%). Dans le réacteur du CPAT, le dégraissage optimal est effectué dans les conditions suivantes : plasma $Ar-10\%O_2$ à la puissance micro-onde de 60W avec un débit de gaz de 0,7 $l_n$/mn (1,97 mbar) pendant 60 mn sur un porte-échantillon chauffé à 100°C.
Le deuxième traitement expérimenté dans le réacteur du CPAT est la stérilisation de matériel médical. Il s'agit de tester l'influence des atomes d'oxygène et des radiations UV émises par le radical NO sur des bouillons bactériens. Nous avons alors rendu non viables plusieurs types de bactéries après 30 mn en post-décharge d'un plasma $N_2-5\%O_2$.

Nous avons vu au cours de ce travail que d'autres espèces que les atomes visés pouvaient être crées dans les plasmas étudiés et actifs au niveau de la post-décharge comme les molécules OH ou NH. Celles-ci peuvent agir sur des surfaces métalliques ou polymériques et changer ainsi l'état de surface du matériau traité. Le diagnostic qui nous permettrait de suivre les densités de ces espèces ainsi que celles des atomes N, O et H en post-décharge est la LIF (Fluorescence Induite par Laser). Ce diagnostic est lourd et coûteux et il

ne pourrait pas être envisagé de l'installer sur un réacteur industriel. Mais son utilisation au sein d'un laboratoire, permettrait de mieux contrôler l'influence des paramètres physiques du réacteur sur la post-décharge.

Les deux traitements présentés dans ce travail continuent à être étudiés.
La SNPE PROPULSION teste notre méthode de dégraissage dans son réacteur industriel et souhaite obtenir des post-décharges identiques dans un réacteur de volume encore plus grand.
Nous accueillons cette année, au CPAT, des étudiants en micro-biologie qui continuent l'étude sur la stérilisation. Ils espèrent  breveter un procédé de stérilisation en post-décharge dans les trois années à venir.

# Annexe du chapitre VII – Action des métastables dans les mélanges Ar-$H_2O$

Les réactions de transfert d'énergie faisant intervenir les métastables d'argon et la molécule d'eau dans les mélanges Ar-$H_2O$ sont les suivantes:

$Ar_m(^3P_{0,2}) + H_2O \rightarrow Ar(^1S_0) + H(1s) + OH(X^2\Pi)$ [Bal83] *rct.A.i*

$Ar_m(^3P_{0,2}) + H_2O \rightarrow Ar(^1S_0) + H(1s) + OH(A^2\Sigma^+)$ [Fer85,Leb81] *rct.A.j*

La densité de l'état excité $OH^*$ va être exprimée en prenant en compte les réactions les plus probables :

$e + H_2O \rightarrow e + OH + H$ *rct.A.k*

$e + H_2O \rightarrow e + OH^* + H$ *(rct.VII.f)*

$e + OH \rightarrow e + OH^*$ *(rct.VII.h)*

$Ar_m + H_2O \rightarrow Ar + OH + H$ *(rct.A.i)*

$Ar_m + H_2O \rightarrow Ar + OH^* + H$ *(rct.A.j)*

$Ar_m + OH \rightarrow Ar + OH^*$ *rct.A.l*

$e + Ar \rightarrow e + Ar_m$ *rct.A.m*

➢ $$\frac{d[Ar_m]}{dt} = n_e[Ar]\,k_e^m - [Ar_m]\left[\nu_D^{Ar_M} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) + [OH]k_m^l\right] = 0$$

$$\Rightarrow [Ar_m] = n_e \frac{[Ar]\,k_e^m}{\nu_D^{Ar_m} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) + [OH]k_m^l}$$

*eq.A1*

➢ $\frac{d[OH^*]}{dt} = n_e\left([H_2O]\,k_e^f + [OH]k_e^h\right) + [Ar_m]\left([H_2O]\,k_m^j + [OH]k_m^l\right) - [OH^*]\,\nu_p^{OH^*} = 0$

$$\Rightarrow [OH^*] = n_e \frac{[H_2O]k_e^f + [OH]k_e^h}{\nu_p^{OH^*}} + [Ar_m]\frac{[H_2O]k_m^j + [OH]k_m^l}{\nu_p^{OH^*}}$$

$$\Rightarrow [OH^*] = \frac{n_e}{\nu_p^{OH^*}}\left[[H_2O]k_e^f + [OH]k_e^h + [Ar]k_e^m \frac{[H_2O]k_m^j + [OH]k_m^l}{\nu_D^{Ar_m} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) + [OH]k_m^l}\right] \qquad eq.A2$$

[i] représente la densité d'espèces i, $\nu_p^i$ la fréquence de pertes de l'espèce i, $\nu_D^{Ar_m}$ la fréquence de perte par diffusion aux parois, $k_e^n$ le taux de collisions électroniques représentant la réaction n, $k_m^n$ la constante de la réaction n faisant intervenir l'argon métastable, et $n_e$ la densité électronique.

Le rapport des intensités émises par les espèces excitées $OH(A^2\Sigma^+)$ et $Ar(4p,2p_1)$ est alors proportionnel à un terme complexe:

$$\frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[OH^*]}{[Ar^*]} = \left[\frac{[H_2O]}{[Ar]}\frac{k_e^f}{k_e^a} + \frac{[OH]}{[Ar]}\frac{k_e^h}{k_e^a} + \frac{k_e^m}{k_e^a}\frac{[H_2O]k_m^j + [OH]k_m^l}{\nu_D^{Ar_m} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) + [OH]k_m^l}\right]\frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{OH^*}}$$

En posant $Y = \frac{[H_2O]}{[Ar]}$, nous obtenons alors :

$$\Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \frac{[OH^*]}{[Ar^*]} = \left[A\,Y + B\frac{[OH]}{[Ar]} + C\frac{[H_2O]k_m^j + [OH]k_m^l}{\nu_D^{Ar_m} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) + [OH]k_m^l}\right]\frac{\nu_p^{Ar^*}}{\nu_p^{OH^*}}$$

*eq.A.3*

avec $A = \frac{k_e^f}{k_e^a}$, $B = \frac{k_e^h}{k_e^a}$ et $C = \frac{k_e^m}{k_e^a}$.

Comme pour les *équations VII.7 et 8*, deux cas vont être considérés.
L'excitation dissociative par collisions des électrons et des métastables prime dans le premier cas :

$$\text{cas 1 - } \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto A\,Y + C\frac{[H_2O]k_m^j}{\nu_D^{Ar_m} + [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right)} \qquad eq.A.4$$

- ✓ Considérons le cas où $\nu_D^{Ar_m} >> [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto A\,Y + C''[H_2O]$ *eq.A.5*

- ✓ et inversement, où $\nu_D^{Ar_m} << [H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right) \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto A\,Y + C'''$ *eq.A.6*

avec $C'' = C\frac{k_m^j}{\nu_D^{Ar_m}}$ et $C''' = C\frac{k_m^j}{k_m^i + k_m^j}$.

La fréquence de perte par diffusion des métastables d'argon $\nu_D^{Ar_m}$ est égale à $1{,}6.10^5$ $s^{-1}$ à 0,2 mbar [Fer85] donc $\nu_D^{Ar_m} = 3{,}8.10^4$ $s^{-1}$ à 0,85 mbar puisque $\nu_D \propto D/\Lambda^2$ avec $D \propto T^s/P$ [Rou94]. La pression de 0,85 mbar est mesurée au réacteur. La pression au niveau de plasma sera identique ou supérieure à 0,85 mbar. La fréquence de diffusion sera donc égale ou inférieure à $3{,}8.10^4$ $s^{-1}$. Le second terme de perte $[H_2O]\left(k_m^i + k_m^j\right)$ est égal de $6.10^4$ à $1{,}2.10^6$ $s^{-1}$ pour y = 0,01 à 0,17 ou Y = 0,01 à 0,2 ($[H_2O] = 1{,}2.10^{20}$ à $2{,}4.10^{21}$ $m^{-3}$ et $\left(k_m^i + k_m^j\right) = 4{,}8.10^{-16}$ $m^3s^{-1}$ [Vel78]). Ce terme est donc supérieur à la fréquence de diffusion, et *l'équation A.6* plus probable que *l'équation A.5*.

Dans le second cas, c'est l'excitation directe de $OH(X^2\Pi)$ vers $OH(A^2\Sigma^+)$ qui est prépondérante :

cas 2 - $\frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto B\frac{[OH]}{[Ar]} + C\frac{[OH]k_m^l}{\nu_D^{Ar_m} + [OH]k_m^l}$ *eq.A.7*

- ✓ soit $\nu_D^{Ar_m} >> [OH]k_m^l \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto \left(\frac{B}{[Ar]} + C'\right)[OH]$ *eq.A.8*

- ✓ soit $\nu_D^{Ar_m} << [OH]k_m^l \Rightarrow \frac{I_{OH^*}}{I_{Ar^*}} \propto B\frac{[OH]}{[Ar]} + C$ *eq.A.9*

avec $C' = C\frac{k_m^l}{\nu_D^{Ar_m}}$.

Le cas 2 permettrait de suivre la densité relative de OH grâce au rapport des intensités de la retombée de $OH(X^2\Pi)$ vers $OH(A^2\Sigma^+)$ sur $Ar(4p,2p_1)$ vers $Ar(4s,1s_2)$.

# Références bibliographiques


**Bal83 – J.Balamuta, M.F.Golde and Y.S.Ho**

*Product distributions in the reactions of excited noble-gas atoms with hydrogen-containing compounds* – ***J. Chem. Phys. 79(6)(1983)2822***

**Bel95 – A.Belkind, H.Li, H.Clow, F.Jansen**

*Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode* – ***Surface and Coatings Technology 76-77(1995)738***

**Ben97 – M.D.Benabdessadok**

*Théorie cinétique des électrons dans les plasmas froids non thermiques. Détermination des données de base dans les gaz d'échappement.* – ***Thèse de l'Université Paul Sabatier – Toulouse III (1997)***

**Bit88 – J.Bittner, K.Kohse-Höinghaus, U.Meier and Th.Just**

*Quenching of two-photon-excited H(3s, 3d) and O(3p $^3P_{2,1,0}$) atoms by rare gases and small molecules* – ***Chem. Phys. Lett. 143(6)(1988)571***

**Boc96 – S.Bockel, J.Amorim, G.Baravian, A.Ricard and P.Stratil**

*A spectroscopic study of active species in DC and HF flowing discharges in $N_2$-$H_2$ and Ar-$N_2$-$H_2$ mixtures* – ***Plasma Sources Sci. Technol. 5(1996)567***

**Cel02 – R.Celiberto, M.Capitelli, A.Laricchiuta**

*Towards a cross section database of excited atomic and molecular hydrogen* – ***Physica Scripta. T96(2002)32***

**Cel99 - R.Celiberto, A.Laricchiuta, U.T.Lamanna, R.K.Janev and M.Capitelli**

*Electron-impact excitation cross sections of vibrationally excited X1Σg+ $H_2$ and $D_2$ molecules to Rydberg states* – ***Phys. Rev. A 60(3)(1999)2091***

**Cha92 – M.Chaker, M.Moisan**

Large-diameter plasma columns produced by surface waves at radio and microwave frequencies – ***J. Appl. Phys. 57(1)(1985)91***

**Chi99 – J.E.Chilton and C.C.Lin**

*Measurement of electron-impact excitation into the $3p^5 3d$ and $3p^5 5s$ levels of argon using Fourier-transform spectroscopy* – ***Phys. Rev. A 60(5)(1999)3712***

**Cze96 - T.Czerwiec, J.Gallivet, T.Belmonte, H.Michel and A.Ricard**

*Determination of N and O atom density in Ar-$N_2$-$H_2$ and Ar-$O_2$-$H_2$ flowing post-discharges.* - ***J. Phys. III France 6(1996)1205***

**Des94 – J.Deson, F.Haloua, C.Lalo, A.Rousseau and V.Veniard**

*Detection of H atoms in the flowing afterglow of a $H_2$ microwave plasma by multiphoton laser-induced fluorescence: atom-removal kinetics* – ***J. Phys. D: Appl. Phys. 27(1994)2320***

**Dju93 – S.Djurović and J.R.Roberts**

*Hydrogen Balmer alpha line shapes for hydrogen-argon mixtures in alow-pressure rf discharge* – ***J. Appl. Phys. 74(11)(1993)6558***

**Dur89 – A.Durandet, Y.Arnal, J.Margot-Chaker et M.Moisan**

*Etude d'une source de plasma entretenue par une onde de surface électromagnétique à 2.45GHz en régime de chute libre* – ***J. Phys. D: Appl. Phys. 22(1989)1288***

**Fer85 – C.M.Ferreira and J.Loureiro, A.Ricard**

*Populations in the metastable and the resonnance levels of argon and stepwise ionozation effects in a low-pressure argon positive column* – ***J. Appl. Phys. 57(1)(1985)82***

**Fra98 – A.Francis, U.Czarnetzki, H.F.Döbele and N.Sadeghi**

*Collisional deactivation of two-photon-excited Ar (4p; J = 0, 2) states by $H_2$ and several hydrocarbon and fluorine containing molecules* – ***Eur. Phys. J. AP 4(1998)239***

**Gai00 – M.Gaillard**

*Effet d'une post-décharge d'oxygène en flux sur le dégraissage de surfaces métalliques* – ***Thèse de l'Université Paul Sabatier – Toulouse III (2000)***

**Gic98 - A.Gicquel, M.Chenevier, Kh.Hassouni, A.Tserepi, M.Dubus**

*Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors* - ***J. Appl. Phys. 83(12)(1998)7504***

**Gil65 – F.R.Gilmore**

***J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 5(1965)369***

**Gor98 – B.Gordiets, C.M.Ferreira, M.J.Pinheiro and A.Ricard**

*Self-consistent kinetic model of low-pressure $N_2$-$H_2$ flowing discharges: I. Volume processes* – ***Plasma Sources Sci. Technol. 7(1998)363***

**Hay – M.Hayashi**

*Recommended values of transport cross sections for elastic collision and total collision cross section for electrons in atomic and molecular gases* – ***compte rendu de travaux IPPJ-AM-19***

**Ish01 – T.Ishigaki, H.Haneda, N.Okada, S.Ito**

*Surface modification of titanium oxide in pulse-modulated induction thermal plasma* – ***Thin Solid Films 390(2001)20***

**Leb81 – J.B.Leblond, F.Collier, F.Hoffbeck and P.Cottin**

*Kinetic study of high-pressure Ar-$H_2O$ mixtures excited by relativistic electrons* – ***J. Chem. Phys. 74(11)(1981)6242***

**Li97 – H.Li, A.Belkind, F.Jansen, Z.Orban**

*An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces* – ***Surface and Coatings Technology 92(1997)171***

**Lis85 - C.R.Lishawa, J.W.Feldstein, T.N.Stewart and E.E.Muschlitz,Jr**

*Excitation of continuum radiation in collisions of (1) electrons and (2) metastable argon atoms with $H_2$ and $D_2$* - ***J. Chem. Phys. 83(1)(1985)133***

**Luq01 – J.M.Luque, M.D.Calzada and M.Saez**

*The electron density measured using the Stark Broadening of both $H_\alpha$ and $H_\beta$ lines in a plasma column sustained by a surface-wave: the ionic dynamic effect* – ***15th ISPC, Orléans, édité par A.Bouchoule, J.M.Pouvesle, A.L.Thomann, J.M.Bauchire and E.Robert, PO.5.193 4(2001)1515***

**Moh76 – G.R.Mohlmann and F.J.De Heer**

*Emission cross sections of the $H_2(3p^3\Pi_u$ to $2s^3\Sigma_g^+)$ transition for electron impact on $H_2$* – ***Chem. Phys. Lett. 43(1976)240***

**Moi80 - M.Moisan, R.Pantel, A.Ricard, V.M.M.Glaude, P.Leprince et W.P.Allis**

*Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atomes excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface* – ***Rev. Phys. Appl. 15(1980)1383***

**Moi87 - M.Moisan and Z.Zakrzewski**

*New surface wave launchers for sustaining plasma columns at submicrowave* - ***Rev. Sci. Instrum. 58(10)(1987)1895***

**Moi99 - M.Moisan**

*Introduction aux décharges entretenues par des champs de hautes fréquences (HF) -* ***Belvac News 15(1,2)(1999)***

**Moi01 – M.Moisan, J.Barbeau, S.Moreau, J.Pelletier, M.Tabrizian, L'H.Yahia**

*Low-temperature sterilization using gas plasmas: areview of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms –* ***International Journal of Pharmaceutics 226(2001)1***

**Mon01 – V.Monna, C.Nguyen, M.Kahil, A.Ricard and M.Sixou**

*Sterilisation of dental bacteria in a flowing post-discharge reactor –* ***Vide, édition SFV (2001)248***

**Mor00 – S.Moreau, M.Moisan, M.Tabrizian, J.Barbeau, J.Pelletier, A.Ricard and L'H.Yahia**

*Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate Bacillus subtilis spores: influence of the operating conditions –* ***J. Appl. Phys. 88(2)(2000)1166***

**Mül93 – U.Müller, Th.Budel, G.Schulz**

*Electron impact dissociation of $H_2O$: emission cross sections for OH*, $OH^{+}$*, H*, and $H_2O^{+}$* fragments –* ***Z. Phys. D 25(1993)167***

**Moz98 – M.Mozetič and M.Drobnič**

*Atomic hydrogen density along a continuously pumped glass tube –* ***Vacuum 50(3-4)(1998)319***

**Nag94 - R.Nagpal, A.Garscadden**

*Dissociation of hydrogen in glow discharges in hydrogen-nitrogen mixtures –* ***Chem. Phys. Lett. 231(1994)211***

**Pag95 - D.Pagnon, J.Amorim, J.Nathorny, M.Touzeau and M.Vialle**

*On use of actinometry to measure the dissociation in $O_2$ DC glow discharges : determination of the wall recombination probability* - ***J. Phys. D: Appl. Phys. 28(1995)1856***

**Pre95 – B.L.Prepperneau, K.Pearce, A.Tserepi, E.Wurzberg, T.A.Miller**

*Angular momentum state mixing and quenching of n=3 atomic hydrogen fluorescence* – ***Chem. Phys. 196(1995)371***

**Ric96 - A.Ricard**

*Reactive plasmas* – ***édition SFV (1996)***

**Ric99 - A.Ricard, T.Czerwiec, T.Belmonte, S.Bockel and H.Michel**

*Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes* - ***Thin Solid Films 341(1999)1***

**RicG01 – A.Ricard, M.Gaillard, V.Monna, A.Vesel, M.Mozetič**

*Excited species in $H_2$, $N_2$, $O_2$ mocrowave flowing discharges and post-discharges* – ***Surface and Coatings Technology, 142-144(2001)333***

**RicM01 – A.Ricard, M.Moisan et S.Moreau**

*Détermination de la concentration d'oxygène atomique par titrage avec NO dans une post-décharge en flux, émanant de plasmas de Ar-$O_2$ et $N_2$-$O_2$, utilisée pour la stérilisation* – ***J. Phys. D: Appl. Phys. 34(2001)1203***

**Rou94 – A.Rousseau, A.Granier, G.Gousset and P.Leprince**

*Microwave discharge in $H_2$: influence of H-atom density on the power balance* – ***J. Phys. D: Appl. Phys. 27(1994)1412***

**Sco76 - J.H.Scofield**

*Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV* - ***J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. 8(2)(1976)129***

**Sha70 - T.E.Sharp**

***rapport LMSC 5-10-69-9 Lockheed Palo Alto Research Laboratory (1970)***

**Tho99 - J.C.Thomas, J.Amorim and C.F.Souza**

*Validity of actinometry to measure N and H atom concentration in* $N_2$-$H_2$ *direct current glow discharges* - ***J. Phys. D: Appl. Phys. 32(1999)1***

**Vel78 – J.E.Velazco, J.H.Kolts and D.W.Setser**

*Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon* – ***J. Chem. Phys. 69(10)(1978)4357***

**Wou99 - M.J.Wouters, J.Khachan, I.S.Falconner and B.W.James**

*Quenching of excited Ar I and H by* $H_2$ *in a gas discharge* - ***J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32(1999)2869***

---

Les travaux présentés dans ce mémoire ont donné lieu à différentes publications :

**V.Monna, A.Ricard, C.Carsac and T.Sindzingre**

*Emission spectroscopy of H atoms in* $N_2$-$H_2$ *glow discharges* - ***CIP'99 (1999) p°208, Antibes, édition SFV***

**V.Monna and A.Ricard**

*Excited species in* $N_2$-$H_2$ *with* $H_2O$ *in impurity, in flowing microwave discharges* - ***TATF'2000 (2000) p°152, Nancy, édition SFV***

**V.Monna, A.Ricard**

*Emission spectroscopy of Ar-*$H_2$ *plasma* - ***Vacuum 61(2001)409***

**A.Ricard, M.Gaillard, V.Monna, A.Vesel, M.Mozetic**

*Excited species in* $H_2$, $N_2$, $O_2$ *microwave flowing discharges and post-discharges* - ***Surface and Coatings Technology 142-144(2001)333***

**V.Monna, C.Nguyen, M.Kahil, A.Ricard and M.Sixou**

*Sterilisation of dental bacteria in a flowing post-discharge reactor* - ***Vide (2001) p°248, édition SFV***

**A.Ricard, V.Monna, H.Blanchard, J.L.Trichard and D.Hivert**

*Density of N and O atoms in a flowing post-discharge reactor of industrial scale (900 litres)* - ***Vide (2001) p°195, édition SFV***

**V.Monna, A.Ricard**

*Plasma gas mixtures with Ar, $H_2$ and $H_2O$, in flowing microwave discharge and post-discharges* - ***$15^{th}$ ISPC OR.2.108 vol II (2001) p°659***

**A.Ricard and V.Monna**

*Reactive molecular plasmas* - ***XXV ICPIG vol 4 (2001) p°13***

**V.Monna, C.Nguyen, M.Kahil, A.Ricard and M.Sixou**

*Sterilisation of dental bacteria in a flowing post-discharge reactor* - ***IEEE-TPS Special Issue on the "Non thermal medical / biological applications of ionised gases and EM fields" to be published in 2002***